

**ALMA MATER STUDIORUM – UNIVERSITA' DI BOLOGNA**

**SECONDA FACOLTA' DI INGEGNERIA  
CON SEDE A CESENA**

**CORSO DI LAUREA  
IN INGEGNERIA AEROSPAZIALE  
Classe 25/S**

Sede di Forlì

**TESI DI LAUREA**

in Metallurgia Meccanica LS

*Produzione di compositi a matrice di Alluminio  
con rinforzo particellare nanometrico*

CANDIDATO

Stefania Toschi

RELATORE

Prof. Ing. Lorella Ceschini

CORRELATORI

Prof. Ing. Alessandro Morri

Dr. Ing. Fabio Rotundo

Prof. Ing. Enrico Troiani

Anno Accademico 2011/2012

Sessione II



*A mamma e papà,  
per la grande generosità e la dedizione,*

*A Mattia e Max,  
per aver trascorso insieme i giorni più belli.*



# Indice

PREFAZIONE	5
CAPITOLO 1 - MMC: COMPOSITI A MATRICE METALLICA	7
1.1 Introduzione	7
1.2 Tipi di rinforzo	8
1.3 Vantaggi e svantaggi di rinforzi continui e discontinui	10
1.4 Matrici metalliche	11
1.5 Rinforzi ceramici principalmente utilizzati	12
1.6 MMC a rinforzo particellare	13
BIBLIOGRAFIA – CAPITOLO 1	16
CAPITOLO 2 - MICRO E NANO-COMPOSITI A CONFRONTO	17
2.1 Introduzione	17
2.2 Modellazione	18
2.3 Confronto tra micro e nano-compositi: casi di studio	26
BIBLIOGRAFIA – CAPITOLO 2	33
CAPITOLO 3 - MMC: TECNOLOGIE PRODUTTIVE	35
3.1 Introduzione	35
3.2 Tecniche <i>Ex situ</i>	37
3.3 Tecniche <i>In situ</i>	40
BIBLIOGRAFIA – CAPITOLO 3	44
CAPITOLO 4 - GAS BUBBLING	45
4.1 Introduzione	45
4.2 Casi di studio	47
4.2.1 Produzione di AlN e TiN	47
4.2.2 Produzione di TiC	59
4.2.3 Produzione di allumina	59
4.2.4 Il processo DIMOX	62
BIBLIOGRAFIA – CAPITOLO 4	65

CAPITOLO 5 - TRATTAMENTO AD ULTRASUONI	67
5.1 Introduzione	67
5.2 La bagnabilità delle particelle	68
5.3 Ultrasuoni: principi di funzionamento	73
5.3.1 Generalità del trattamento	73
5.3.2 Applicazione di ultrasuoni al metallo fuso: effetti principali	74
5.4 Gli ultrasuoni e la disgregazione dei <i>cluster</i>	76
5.5 Sonicatori: elementi costruttivi e funzionamento	79
5.5.1 Impianto di base	79
5.5.2 Il sonotrodo	82
5.6 Affinamento del grano: casi di studio	85
5.6.1 Attenuazione delle onde	89
5.7 Dispersione di nano-particelle: casi di studio	91
5.8 Degasaggio: casi di studio	103
BIBLIOGRAFIA – CAPITOLO 5	106
CAPITOLO 6 - PRODUZIONE DI COMPOSITI TRAMITE GAS BUBBLING	109
6.1 Introduzione	109
6.2 Set up sperimentale	110
6.2.1 L'impianto	111
6.2.2 Materiali impiegati	112
6.3 Il processo dal punto di vista chimico e termodinamico	112
6.3.1 L'energia libera di Gibbs	114
6.4 Problematiche di implementazione	117
6.5 Prove di trattamento	119
6.6 Analisi metallografica dei campioni	120
6.7 Analisi SEM/EDS	126
6.7.1 Il microscopio elettronico a scansione	126
6.7.2 Analisi SEM/EDS del materiale prodotto	128
6.7.2.1 Intermetallici	129

6.7.2.2	Eutettico	130
6.7.2.3	Silicio primario	131
6.7.2.4	Allumina	131
6.8	Prove di microdurezza	135
6.8.1	Cenni sulle prove di durezza	135
6.8.2	Le prove di microdurezza Vickers e Knoop	136
6.8.3	Prove di microdurezza Vickers sul materiale prodotto	137
6.8.3.1	Prove di microdurezza sui campioni con matrice in A356	138
6.8.3.2	Prove di microdurezza sui campioni con matrice in Al	140
6.9	CONCLUSIONI – CAPITOLO 6	141
	BIBLIOGRAFIA – CAPITOLO 6	143
	 CAPITOLO 7 - PRODUZIONE DI COMPOSITI TRAMITE TECNICHE <i>EX- SITU</i>	 145
7.1	Introduzione	145
7.2	Composizione della matrice utilizzata	146
7.3	Strumentazione per il trattamento ultrasonico	146
7.3.1	Studio di massima di un sonotrodo <i>stepped</i>	147
7.3.2	Scelta dell'impianto	150
7.4	Caratterizzazione delle polveri	153
7.5	Produzione del materiale	154
7.5.1	Forno fusorio	154
7.5.2	Produzione di un getto in A356	155
7.5.3	Produzione di un getto in A356 con aggiunta di nano-polveri e trattamento di agitazione meccanica	156
7.5.4	Produzione di getti caratterizzati da quantità superiori di nano-polveri	158
7.5.4.1	Tecniche di inserimento alternative in fase di sviluppo	160
7.6	Analisi metallografica dei materiali	162

7.6.1	Analisi del getto in lega A356	163
7.6.2	Analisi del getto in lega A356 con nano-polveri e trattato con stirrer meccanico	164
7.7	Analisi SEM/EDS	168
7.8	Prove di durezza Brinell	171
7.9	CONCLUSIONI – CAPITOLO 7	175
	BIBLIOGRAFIA – CAPITOLO 7	177
	CONCLUSIONI	179

## *Prefazione*

---

Le leghe di alluminio da fonderia rivestono un ruolo fondamentale in ambito industriale, in quanto presenti in una vastissima gamma di impieghi. In particolare, la crescente necessità di ridurre i consumi e le emissioni inquinanti nel settore dei trasporti, ha notevolmente incrementato l'impiego di tali materiali per la realizzazione di componenti strutturali. Al fine di incrementarne ulteriormente la resistenza specifica tali leghe possono essere impiegate come matrici per lo sviluppo di compositi (Metal Matrix Composites, MMCs), le cui fasi di rinforzo possono avere diversa composizione, forma e dimensione. In particolare, nel caso di rinforzo particellare, più le particelle sono piccole e finemente disperse nella matrice, più elevato può essere l'incremento delle prestazioni meccaniche. In quest'ottica, la ricerca ha portato allo sviluppo dapprima di compositi caratterizzati da un rinforzo micrometrico e, in anni recenti, si sta concentrando su rinforzo nanometrico (Metal Matrix Nano Composites, MMNCs).

I nano-compositi possono essere ottenuti attraverso metodologie differenti; solitamente si distingue tra tecniche *in situ*, in cui il rinforzo viene generato all'interno della matrice attraverso opportune reazioni chimiche, e tecniche *ex situ*, in cui i dispersoidi vengono inseriti nella matrice fusa, una volta già formati. Sebbene l'incremento prestazionale ottenibile da tali materiali sia stato dimostrato, è necessario far fronte ad alcune problematiche connesse a ciascuna tecnologia produttiva quali, ad esempio, il controllo dei parametri di processo, per quanto riguarda le tecniche *in situ*, e l'ottenimento di una efficace dispersione delle nano-particelle all'interno della matrice, nel caso delle metodologie *ex-situ*. Lo scopo della presente attività di tesi è lo studio di fattibilità, basato anche su un'ampia indagine bibliografica, e l'implementazione di metodologie produttive, su scala di laboratorio, volte

allo sviluppo di MMNCs a matrice in lega di alluminio (A356, Al-Si-Mg). L'interesse è stato posto in primo luogo sul processo *in situ* di *gas bubbling*, mirato all'ottenimento di rinforzo d'allumina, indotto dalla reazione tra matrice metallica e gas ossidante (in questo caso aria secca industriale). In secondo luogo, dal punto di vista delle tecniche *ex situ*, è stato approfondito l'aspetto della dispersione delle particelle di rinforzo nel fuso, prestando particolare attenzione alla tecnica di trattamento ultrasonico del metallo. Attraverso le attività sperimentali svolte, è stato possibile ottenere alcuni preliminari risultati, e trarre importanti informazioni per il miglioramento e il futuro sviluppo di entrambe le tecniche produttive.

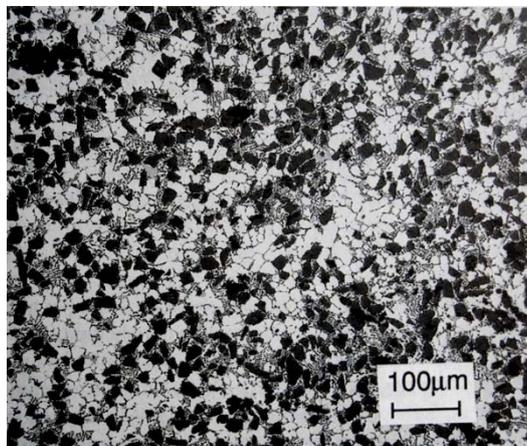
# Capitolo 1

## MMC: compositi a matrice metallica

---

### 1.1 Introduzione

Il crescente interesse volto alla riduzione dei consumi e delle emissioni inquinanti ha reso necessario lo sviluppo di materiali caratterizzati da elevata resistenza specifica. Tale obiettivo può essere raggiunto facendo ricorso alla filosofia produttiva dei materiali compositi, che consentono di riunire le proprietà dei loro costituenti. In particolare, le caratteristiche meccaniche dei materiali già correntemente impiegati in ambito industriale, quali ad esempio le leghe leggere, possono essere incrementate notevolmente attraverso l'introduzione nel metallo di una opportuna fase di rinforzo (Fig. 1): ciò che si ottiene è un composito a matrice metallica (Metal Matrix Composite, MMC).



**Fig. 1: Microstruttura del composito Al7wt%Si/20vol%SiCp [1]**

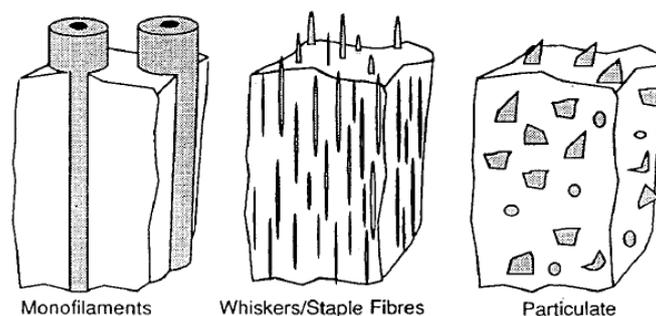
Oltre all'incremento delle prestazioni in termini di resistenza e rigidità specifiche, indotto dal rinforzo solitamente ceramico, è possibile ottenere un materiale caratterizzato da migliori proprietà a caldo. A differenza di quanto avviene nei materiali trattati termicamente, come ad esempio le leghe A356/A357, in cui la fase di rinforzo precipitata torna in soluzione alle elevate temperature, nei MMC la fase di rinforzo è stabile entro un range di temperatura molto ampio. La forma in cui si presenta il rinforzo, la sua natura, ed in particolare le dimensioni, influenzano in modo cruciale le proprietà del composito: questa è la ragione per cui la ricerca ha portato allo sviluppo dei micro-compositi, caratterizzati da fase di rinforzo discontinua micrometrica, e successivamente dei nano-compositi, in cui il rinforzo presenta dimensioni nanometriche. Questi ultimi, indicati dall'acronimo MMNC (Metal Matrix Nano Composites), presentano le migliori potenzialità applicative, e sono attualmente in fase di sviluppo [1].

## 1.2 *Tipi di rinforzo*

I rinforzi vengono classificati nelle seguenti categorie (Fig. 2):

- *rinforzo discontinuo*: la matrice viene arricchita dalla presenza di particelle (alcuni esempi possono essere il carburo di silicio o l'allumina), lamelle, o fibre corte dall'elevato *aspect ratio* (ad esempio di allumina o ossido di silicio); attraverso questo tipo di rinforzi, è possibile ottenere un materiale complessivamente molto prossimo all'isotropicità.
- *rinforzo continuo*: si tratta di veri e propri filamenti, singoli o multipli, che vengono inseriti all'interno della matrice duttile. Anche in questo caso è possibile utilizzare ad esempio carburo di silicio, boro, allumina, oppure carbonio. Nel caso in cui il rinforzo sia continuo, è però necessario che la tecnologia produttiva consenta di ottenere un componente ormai prossimo alla sua forma definitiva,

poiché ulteriori cicli di lavorazione potrebbero alterare la continuità della fibra.

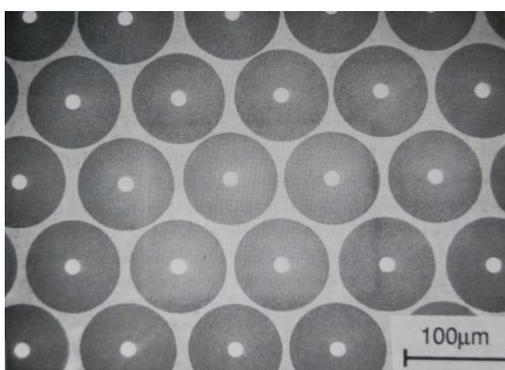


**Fig. 2: Compositi a matrice metallica: fibre continue, fibre discontinue, rinforzo particellare [1]**

Nel caso del rinforzo discontinuo, vi sono tuttavia diverse problematiche da tenere in considerazione: innanzitutto, spesso il metallo fuso non riesce ad inglobare efficacemente la fase di rinforzo, a causa della sua scarsa bagnabilità. Inoltre, elementi quali alluminio e magnesio sono particolarmente reattivi, specialmente allo stato fuso. È quindi importante evitare che si sviluppino reazioni chimiche indesiderate all'interfaccia tra matrice e rinforzo, per impedire che i prodotti di reazione vadano a degradare le proprietà meccaniche del composito. Anche nel caso dei compositi con rinforzo continuo è presente il problema della reattività: ad esempio, nel caso delle fibre in carburo di silicio o carbonio, è bene evitare la formazione di carburi interfacciali, estremamente dannosi per le proprietà resistenziali del composito. Ad esempio, nel caso del sistema alluminio – carbonio, invece, per evitare la formazione del carburo  $Al_4C_3$ , è opportuno rivestire la fibra di rinforzo in rame. Nel caso del composito SiC-Al, invece, la reattività della matrice nei confronti del rinforzo può essere mitigata tramite l'aggiunta di silicio, in particolare nella regione di interfaccia tra matrice e rinforzo; in alternativa è possibile rivestire la fibra con  $TiB_2$  o nickel. Nei compositi caratterizzati da fibre continue, infine, è bene evitarne il prolungato contatto con magnesio e alluminio liquidi, poiché anch'esse potrebbero essere attaccate chimicamente dal metallo fuso [2, 3].

### 1.3 Vantaggi e svantaggi di rinforzi continui e discontinui

Le tecniche produttive che possono essere utilizzate per ottenere i materiali di cui si è parlato finora sono innumerevoli. Per quanto riguarda il caso dei materiali a rinforzo continuo, è possibile rivestire le fibre con la matrice metallica, e successivamente consolidare il tutto tramite *diffusion bonding* o HIP (*Hot Isostatic Pressing*), come mostrato in Fig. 3. In questo modo è possibile ottenere componenti caratterizzati da forme tubolari o piatte.



**Fig. 3: Composito Ti-5Al-5V/80vol%SiC prodotto tramite HIP di monofilamenti rivestiti [1]**

In alternativa, vi sono tecniche 3D che consentono di ottenere geometrie molto più complesse [2, 3]. Senza dubbio i compositi a fibra continua caratterizzati da matrice metallica possiedono un grande vantaggio rispetto quelli a matrice polimerica: hanno proprietà molto più elevate nella direzione trasversale (resistenza e rigidità), ed inoltre essendo caratterizzati da una matrice metallica, sono certamente più stabili dal punto di vista termico. Tuttavia, le tecnologie impiegate per la produzione di questi materiali sono molto complesse, costituite per lo più da innumerevoli step di processo, e vengono automatizzate con grandi difficoltà. Inoltre, il fatto che la fibra sia continua, rende di fatto limitato il range dimensionale e la quantità di forme ottenibili. Un ulteriore svantaggio è rappresentato dal fatto che spesso e volentieri le tradizionali tecniche di lavorazione meccanica non sono adatte a questo tipo di materiali. Di conseguenza, i costi molto elevati rendono questi particolari MMC inadatti per la maggior parte delle applicazioni “standard”; essi vengono impiegati solamente in

alcuni campi specifici come l'ambito militare, in cui l'aspetto economico assume un ruolo di secondo rilievo. Questo aspetto negativo viene superato dai MMC a rinforzo discontinuo, meno costosi e relativamente più semplici da produrre: tradizionali tecnologie di colata e metallurgia delle polveri con opportuni accorgimenti e varianti sono spesso adatte per la loro produzione. Inoltre, anche le tecniche di lavorazione meccanica o deformazione tradizionali sono molto spesso utilizzate su questi compositi: alcuni esempi sono l'estrusione e la forgiatura. Sono presenti inoltre nuove metodologie progettate in modo specifico per ottenere compositi con caratteristiche peculiari. Di queste tecniche si parlerà nei capitoli successivi.

#### *1.4 Matrici metalliche*

L'alluminio e il magnesio rivestono certamente una delle scelte più diffuse per quanto riguarda la matrice del composito. Tuttavia, è necessario a volte ricorrere ad altri materiali: è questo il caso in cui vi siano requisiti specifici particolarmente elevati per quanto riguarda le temperature di esercizio del componente. L'alluminio e il magnesio fondono a temperature prossime ai 660°C, pertanto per le applicazioni a caldo sono certamente da evitare. Molto più adeguato è il titanio, che fonde a 1667°C. Esso presenta una densità superiore rispetto a quella dell'alluminio (4500 rispetto 2700 kg/m<sup>3</sup> dell'alluminio). Inoltre, esso presenta un modulo elastico maggiore: 110GPa per il titanio, 70 GPa per l'alluminio. Si tratta di un materiale molto interessante dal punto di vista prestazionale, poiché presenta resistenza e rigidità specifiche elevatissime. La principale problematica nell'uso del titanio come matrice è la sua notevole reattività alle alte temperature: le interazioni con la fase di rinforzo sono infatti particolarmente difficili da evitare. Spesso è necessario ricorrere al rivestimento delle fibre o delle particelle di rinforzo: solitamente si utilizzano fibre in SiC oppure boro, che viene rivestito a sua volta da SiC o dal carburo B<sub>4</sub>C. Il carburo di silicio può anche essere efficacemente impiegato con una prevalenza di carbonio verso

l'esterno della fibra. Inoltre, per evitare problemi legati alla reattività della matrice, spesso si cerca di minimizzare tempi e temperatura di lavoro. È possibile anche utilizzare elementi alliganti opportuni, che agiscano in modo tale da ridurre la reattività; alcuni esempi sono il vanadio ed il molibdeno. Realizzare un componente in titanio è particolarmente costoso, considerando poi che realizzare un composito comporta notevoli costi aggiuntivi, questi materiali sono di fatto ristretti a particolari applicazioni ingegneristiche, che ne possono giustificare i costi. Il magnesio, infine, è caratterizzato da una densità inferiore rispetto a quella dell'alluminio (circa il 35% in meno), e da prestazioni meccaniche ad esso paragonabili. Purtroppo però, presenta un comportamento poco soddisfacente nei confronti della corrosione.

### 1.5 Rinforzi ceramici principalmente utilizzati

Si riportano in Tabella 1 le principali caratteristiche dei rinforzi maggiormente utilizzati

<i>Rinforzo</i>	<i>Densità [g/cm<sup>3</sup>]</i>	<i>T fusione [°C]</i>	<i>Resistenza [MPa]</i>	<i>E [GPa]</i>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,9	2054	300	370
AlN	3,26	2227	2069	310
SiC	3,1	2830	4600 (compr.)	410
TiN	5,22	2930	1298	600
TiC	4,94	3065	258	450

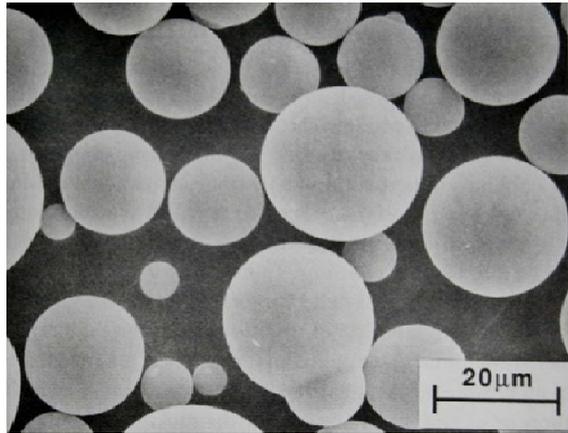
**Tabella 1: Proprietà dei principali rinforzi**

Il SiC è molto utilizzato con matrici di alluminio: esso presenta una densità leggermente superiore a quella della matrice; tuttavia è facilmente reperibile, poco costoso, e conferisce un notevole incremento in rigidità e resistenza al materiale di cui costituisce il rinforzo. Anche nel caso in cui la fibra sia discontinua, o nel caso di particelle, il problema della reattività alle alte temperature permane, ragion per cui è bene prestare attenzione

nell'impiegare temperature elevate durante la produzione, come anche durante la vita operativa del pezzo. Altro rinforzo diffusamente utilizzato con le matrici di alluminio è l'allumina. Rispetto al carburo di silicio essa è particolarmente inerte, ed è molto più resistente all'ossidazione; per questo motivo i compositi costituiti da rinforzo in allumina risultano più adatti ad essere sottoposti a temperature elevate. L'ossido di alluminio non è però privo di difetti: esso infatti è poco bagnabile dall'alluminio fuso. Al fine di inglobarne particelle o fibre all'interno della matrice allo stato liquido, è spesso necessario ricorrere a tecniche di rivestimento superficiale, che può essere realizzato in litio, nichel oppure ossido di magnesio. Molti altri ossidi sono stati analizzati come possibili fasi di rinforzo, alcuni esempi ne sono la zirconia (ossido di zirconio) oppure l'ossido di ittrio. Per quanto riguarda il magnesio, vengono impiegati anche in questo caso allumina e carburo di silicio; spesso si cerca di sfruttarne la leggerezza utilizzando rinforzi a loro volta caratterizzati da bassa densità, come la grafite.

## *1.6 MMC a rinforzo particellare*

Anche all'interno dei compositi a rinforzo discontinuo è possibile fare valutazioni di tipo economico: le fibre, ad esempio, sono costose da produrre e abbastanza difficili da utilizzare dal punto di vista produttivo. Il rinforzo particellare presenta da questo punto di vista diversi vantaggi, in quanto solitamente più facile da produrre e più economico. Il range dimensionale caratteristico dei rinforzi particellari è molto ampio: le particelle infatti possono variare dai 500 $\mu\text{m}$ , fino a qualche decina di nanometri [1, 2, 3, 4]. In Fig. 4 si riporta un esempio di micro-particelle sferiche di allumina ottenute tramite tecnologia sol-gel.



**Fig. 4: Allumina sferica prodotta tramite processo sol-gel [1]**

I compositi che ne derivano vengono definiti come micro-compositi, oppure nano-compositi, a seconda della dimensione del rinforzo. I primi sono più facili da ottenere rispetto ai secondi, ma dal punto di vista resistenziale le nano-particelle sono in grado di garantire risultati decisamente superiori. Basti pensare che, come riportano diversi studi a riguardo (vd. Cap. 2), le proprietà meccaniche ottenibili con rinforzo micrometrico possono essere ottenute con una frazione volumetrica molto inferiore di nano-particelle. Ci si potrebbe chiedere quali vantaggi presentano i compositi particellari rispetto alle leghe di alluminio “classiche” trattate termicamente. Indubbiamente leghe come la 6000 o la 7000 opportunamente trattate possono garantire ottime prestazioni a temperatura ambiente, grazie al rinforzo per precipitazione indotto dal trattamento termico. Portate però ad alte temperature, le leghe trattate termicamente non mantengono le stesse caratteristiche: ciò è dovuto al fatto che le fasi precipitate tornano in soluzione, come è previsto dal loro diagramma di stato [4]. Al contrario, i rinforzi particellari presenti nei compositi sono sostanzialmente insolubili nella matrice. Questo fa sì che i MMC a matrice di alluminio possano essere usati in applicazioni ad alta temperatura, come dischi freno (Fig. 5) oppure pistoni [1, 4].



**Fig. 5: Dischi freno in composito Al10wt%Si/20vol%SiC<sub>p</sub> [1]**

Come si è detto in precedenza, grazie alle notevoli potenzialità, i nano-compositi sono attualmente di grande interesse scientifico e tecnologico; moltissimi sono infatti gli studi a riguardo che mirano a migliorarne le tecniche produttive e a svilupparne di nuove. In questa attività di tesi verrà posta attenzione sui nano-compositi particellari a matrice di alluminio, con l'obiettivo di sviluppare tecniche produttive *in situ* ed *ex situ*, di cui nei prossimi capitoli verrà data una accurata descrizione.

## *Bibliografia - Capitolo 1*

- [1] T.W. Clyne, P.J. Withers, “An introduction to Metal Matrix Composites”, Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, 1993”
- [2] H.P. Degischer, “Innovative light metals: metal matrix composites and foamed aluminium”, *Materials & Design*, Vol. 18, Nos. 4/6, pp. 221-226, 1997
- [3] V.K. Lindroos, M.J. Talvitie, “Recent advances in metal matrix composites”, *Journal of Materials Processing Technology* 53 (1995) 273-284
- [4] L. Fisher, “Literature Survey Report: Nano-Dispersion Strengthening of Aluminum”, *Introduction to Research*, 2004

## *Capitolo 2*

### *Micro e Nano-compositi a confronto*

---

#### *2.1 Introduzione*

Le elevate prestazioni dei nano-compositi vengono ottenute grazie alla fine dispersione di particelle alto-resistenziali nella matrice metallica. E' interessante capire più approfonditamente i meccanismi che stanno alla base dell'azione di rinforzo esercitata da tali particelle. La comprensione di tali meccanismi consente anche, come dimostrato da specifici studi in merito, di predire entro una certa misura il comportamento meccanico di un particolare nano-composito, una volta che siano noti i suoi elementi costitutivi, il tipo di rinforzo e la sua frazione volumetrica/ponderale. Negli anni passati, numerosi sono stati gli studi che hanno cercato di spiegare, per via analitica e sperimentale, il principio di funzionamento dei nano-compositi, ma solo negli anni recenti si è giunti a dare una spiegazione completa dell'azione indotta dalle nano-particelle, prendendo in considerazione diversi importanti effetti.

## 2.2 Modellazione

Facendo riferimento più in generale ai micro-compositi di matrice metallica, alla fine degli anni '90 si riteneva che l'effetto benefico indotto dal rinforzo fosse dovuto primariamente alla capacità delle particelle di reggere parte del carico a cui viene sottoposto il composito, il cosiddetto "*load bearing effect*". Affinché ciò avvenga, è necessario che vi sia una forte coesione a livello atomico tra matrice e particella, in modo che aderiscano bene l'una all'altra [1, 2, 3]. Parallelamente a questa teoria, venivano sviluppati altri modelli di funzionamento che giustificavano il miglioramento delle proprietà meccaniche con l'aumento di qualche ordine di grandezza della densità delle dislocazioni all'interno della matrice ("*Enhanced Dislocation Density*", che d'ora in poi verrà indicato per brevità con *EDD*).

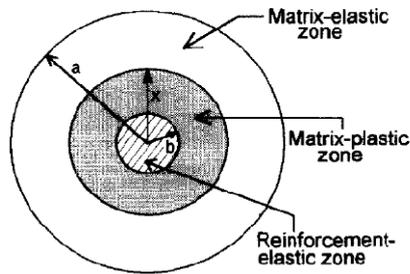
Considerando solamente l'effetto di sopportazione del carico generato dalle particelle di rinforzo, era stata proposta la seguente relazione, ad esprimere la resistenza complessiva del materiale composito:

$$\sigma_c = \sigma_m(1 + f_1)$$

in cui  $\sigma_m$  è la resistenza della matrice, mentre il fattore  $f_1$  dipende dalla frazione volumetrica delle particelle e da altri parametri geometrici quali il loro *aspect ratio* e la loro forma. Questa primitiva modellazione della resistenza del composito era evidentemente da perfezionare, in quanto altri studi (Arsenault, 1986) avevano ampiamente dimostrato che in realtà anche la dimensione delle particelle di rinforzo svolge un ruolo importantissimo. A tale fattore è stata conferita una grande rilevanza quando si è cominciato a considerare l'effetto indotto dall'aumento della densità delle dislocazioni. Alla luce di tali evidenze, il modello precedentemente esposto è stato "generalizzato", attribuendo a  $\sigma_m$  non più la resistenza della matrice, ma della matrice rinforzata dall'aumento delle dislocazioni.

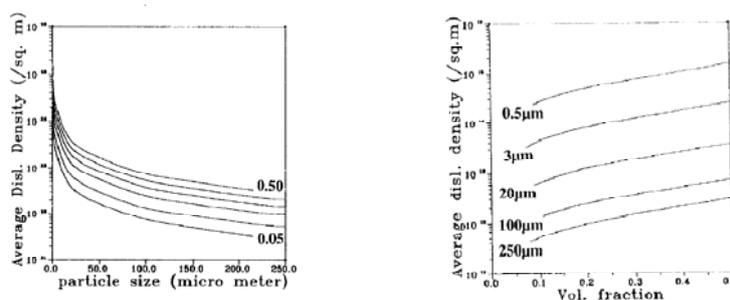
Questo tipo di modello è stato ampiamente analizzato ed approfondito da autori quali Ramakrishnan [2], che hanno analizzato il meccanismo di formazione delle dislocazioni. L'aumento nella loro densità è stato attribuito interamente alla deformazione plastica indotta nella matrice dovuta alla differenza nei coefficienti di espansione termica tra matrice e rinforzo,

durante la fase di solidificazione. In questo modello, i fattori relativi a dislocazioni e *load bearing effect* non sono stati considerati semplicemente



**Fig. 6:** Approssimazione del composito come sfere concentriche contenenti rinforzo (in zona elastica), e matrice (in zona plastica ed elastica all'esterno) [2]

additivi anche se tale approccio non è l'unico ad essere utilizzato. Grazie ad un approccio analitico molto dettagliato, è stato quantificato l'effetto indotto dalle tensioni residue sulla variazione della densità delle dislocazioni; alla base del modello analitico vi è l'approssimazione del composito con una particella di rinforzo sferica di raggio  $b$ , circondata da una sfera di materiale metallico (la matrice) in zona plastica, a sua volta immersa in una sfera di matrice ancora in zona elastica (Fig. 6). A partire da queste approssimazioni geometriche, è stato risolto un set di equazioni basato su condizioni di equilibrio e di congruenza. Le equazioni sono risolte in modo iterativo simulando il raffreddamento del metallo a partire dalla massima temperatura a cui viene portato, fino a temperatura ambiente. L'approccio analitico precedentemente descritto ha consentito di stabilire che nell'intorno della particella, alla sua interfaccia con la circostante matrice, la densità delle dislocazioni è direttamente collegata sia alla dimensione delle particelle di rinforzo che alla frazione volumetrica del rinforzo stesso. Tali conclusioni sono rilevabili nei grafici di Fig. 7.



**Fig. 7:** Densità delle dislocazioni nella matrice in funzione della dimensione delle particelle e della frazione volumetrica di rinforzo [2]

I grafici hanno validità generale, ma sono stati ottenuti in particolare per una lega di alluminio 6061-T6 rinforzata con SiC; considerando quindi anche il fattore relativo all'EDD, indicato con  $f_d$ , la resistenza a snervamento del materiale può essere meglio espressa come

$$\sigma_c = \sigma_m(1 + f_1)(1 + f_d).$$

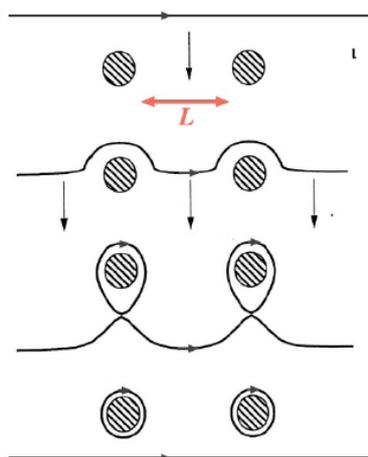
Sviluppando i fattori, si ottiene

$$\sigma_c = \sigma_m(1 + f_1 + f_d + f_1f_d)$$

in cui il prodotto  $f_1f_d$  quantifica l'effetto sinergico dei due fenomeni, evidentemente dovuto alla non-additività dei fattori.

In anni più recenti, l'analisi dei meccanismi di rinforzo è stata ulteriormente ampliata ed approfondita [1, 3], per poter descrivere accuratamente anche i materiali nano-compositi, che non erano contemplati nelle teorie discusse finora. Nel caso del rinforzo generato da particelle nanometriche, è necessario introdurre un altro elemento, che non entrava in gioco nei modelli relativi ai compositi sinora considerati: il meccanismo di Orowan.

Come è noto, il meccanismo di Orowan è causato dalla presenza nella matrice di particelle dure, la cui spaziatura è sufficientemente ristretta da generare un ostacolo al passaggio delle dislocazioni (Fig. 8), costituendo così un notevole fattore di rinforzo nel materiale.



**Fig. 8: Meccanismo di Orowan: il passaggio della dislocazione tra due particelle disperse nella matrice [5]**

La dislocazione, infatti, è in grado di superare le due particelle solamente qualora venga spinta con una tensione supplementare di taglio pari a

$$\Delta\tau = 2G \frac{b}{L}$$

in cui  $G$  è il modulo elastico tangenziale della matrice e  $b$  il vettore di Burger associato alla dislocazione. Quando le particelle di rinforzo sono di dimensioni micrometriche, e quindi “grossolane”, la spaziatura  $L$  tra di esse è abbastanza rilevante, perciò il meccanismo di Orowan non ha rilevanza, essendo il  $\Delta\tau$  ad esso associato molto basso. Nel caso dei nano-compositi, le particelle di rinforzo sono molto più piccole (massimo 100 nm) e finemente disperse nella matrice, ragion per cui il meccanismo di Orowan non può più essere trascurato. Inoltre, è anche da notare che gli stress termici di cui si è parlato precedentemente, presenti attorno le nano-particelle, sono sufficientemente elevati da causare deformazioni plastiche nella matrice ed anelli di deformazioni intorno alle particelle. Questo è un ulteriore motivo per cui l’effetto di Orowan non può essere trascurato. Introducendo anche questo fattore, l’espressione precedentemente descritta per la tensione di snervamento del materiale può essere ampliata considerando anche  $f_{Orowan}$  come segue:

$$\sigma_{yc} = \sigma_{ym}(1 + f_1)(1 + f_d)(1 + f_{Orowan}).$$

I fattori che influenzano lo snervamento del composito dipendono a loro volta dai seguenti parametri [1]:

$$f_1 = 0.5V_p$$

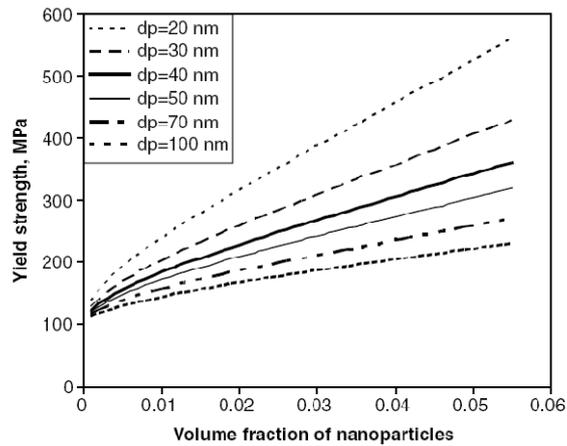
$$f_d = \frac{kG_m b \sqrt{\rho}}{\sigma_{ym}}$$

$$f_{Orowan} = \frac{0.13G_m b}{L\sigma_{ym}} \ln r/b$$

in cui  $V_p$  è la frazione volumetrica delle particelle,  $G_m$  il modulo di taglio della matrice,  $b$  il vettore di Burger della matrice,  $k$  una costante pari circa a 1.25 mentre  $\rho$  è la densità delle dislocazioni incrementata dall’effetto dovuto alla deformazione plastica sviluppata dalla differenza nei coefficienti di espansione termica;  $r$ , infine, è il raggio della particella ed  $L$  la spaziatura tra le particelle (a sua volta funzione di  $r$  e della frazione volumetrica di rinforzo).

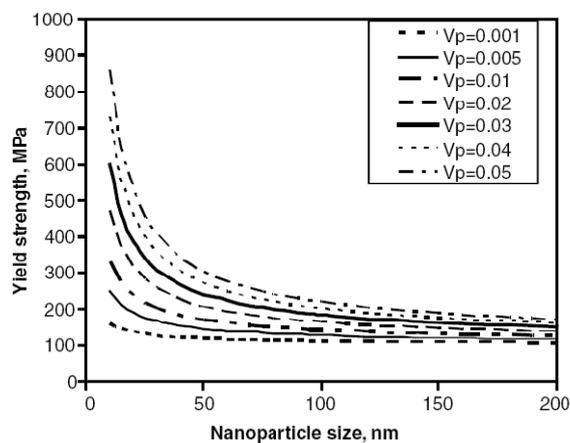
Il modello precedentemente descritto è stato applicato ad una lega di magnesio rinforzata con nano-particelle di  $Al_2O_3$  di differenti dimensioni. Il

risultato di questo studio è riportato in Fig. 9:



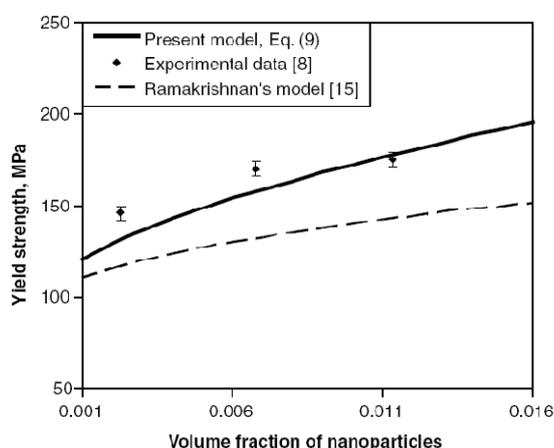
**Fig. 9: Tensione di snervamento del composito al variare della frazione volumetrica di rinforzo e delle sue dimensioni [1]**

Appare evidente che aumentando la frazione volumetrica del rinforzo lo snervamento del composito aumenti; inoltre, si osserva anche che la dimensione delle particelle di rinforzo esercita un grande effetto sulla resistenza del materiale: ad esempio, a parità di frazione volumetrica (5vol%), lo snervamento del materiale con particelle di rinforzo di 20nm è quasi tre volte quello del materiale rinforzato con particelle di 100nm. E' interessante osservare anche il grafico di Fig. 10:



**Fig. 10: Tensione di snervamento del composito al variare di dimensioni e frazione volumetrica di rinforzo [1]**

L'effetto sullo snervamento diventa veramente efficace per frazioni volumetriche superiori all'1%; inoltre, il miglioramento nelle prestazioni è particolarmente considerevole se le particelle di rinforzo sono inferiori a 100nm. I risultati analitici appena proposti sono stati confrontati con dati sperimentali riportati in letteratura; dallo studio è emerso come effettivamente il modello di Ramakrishnan fosse ormai insufficiente per descrivere i materiali nano-compositi, per i quali trascurare l'effetto di Orowan è un'approssimazione troppo grossolana. Si riporta in Fig. 11 il grafico di confronto tra teoria e dati sperimentali.

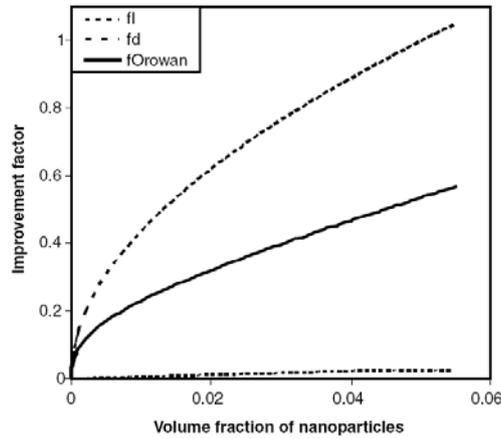


**Fig. 11: Confronto tra risultati sperimentali, modello di Ramakrishnan ed effetto Orowan [1]**

L'importanza del fattore  $f_{Orowan}$  è resa evidente anche dal seguente grafico (Fig. 12), che riporta, per lo stesso materiale di prima, la variazione dei fattori di rinforzo all'aumentare della frazione volumetrica delle nanoparticelle. Mentre  $f_{Orowan}$  ed  $f_d$  presentano una forte dipendenza dalla quantità di particelle presenti nel composito, la variazione di  $f_1$  è molto meno significativa. Ciò è dovuto al fatto che  $f_1$  è legato alla frazione volumetrica dal fattore moltiplicativo 0,5:

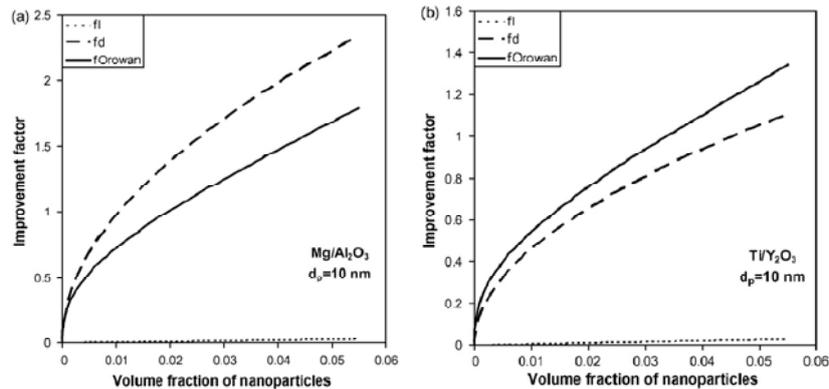
$$f_1 = 0.5V_p$$

essendo  $V_p$  di piccola entità, il coefficiente che ne risulta è quasi trascurabile [1].



**Fig. 12: Confronto tra i fattori di rinforzo per una matrice di magnesio rinforzata con nanoparticelle di allumina di 50 nm [1]**

A seconda del caso,  $f_d$  ed  $f_{Orowan}$  possono essere l'uno più rilevante dell'altro [3]: ciò può essere verificato osservando i grafici riportati in Fig. 13, in cui viene ancora descritta la dipendenza dei tre fattori dalla frazione volumetrica, questa volta però facendo riferimento a nano-particelle di dimensione inferiore (10nm). I materiali in esame sono la stessa matrice di magnesio considerata in precedenza rinforzata con allumina e una matrice in titanio rinforzata con ossido di ittrio:

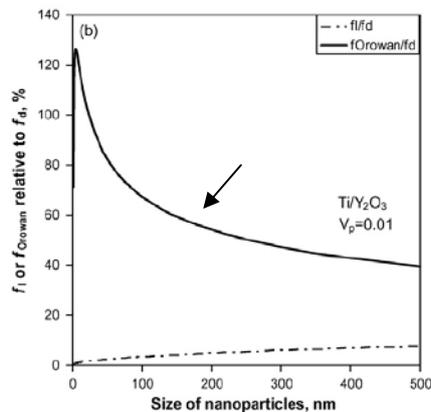


**Fig. 13: Confronto tra fattori per due compositi rinforzati con nano-particelle di 10nm [3]**

Come si può vedere, il meccanismo di Orowan costituisce il principale fattore di rinforzo per la lega a matrice di titanio, mentre risulta inferiore ad  $f_d$  nel caso della lega di magnesio. La spiegazione di questo fenomeno è legata al fatto che nel caso del composito magnesio-allumina, la differenza nei coefficienti di espansione termica è molto grande ( $\Delta\alpha = 19.4 \cdot$

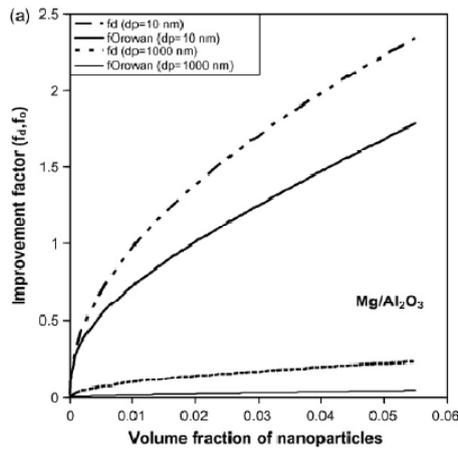
$10^{-6} \left[ \frac{1}{^{\circ}C} \right]$ , contro  $2.6 * 10^{-6} \left[ \frac{1}{^{\circ}C} \right]$  nel caso del nano-composito a matrice di titanio). Ciò comporta il fatto che l'effetto benefico legato all'EDD sia molto rilevante, tanto da superare il contributo di Orowan.

Vi è un altro fenomeno interessante da osservare: consideriamo il caso del composito Ti/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In Fig. 14 è possibile osservare che, quando le dimensioni delle particelle sono piccole (ma superiori ad un valore soglia), il contributo di Orowan è maggiore rispetto al contributo dato dall'EDD (essendo il relativo rapporto maggiore di 1) [3]. La proporzione  $f_{Orowan}/f_d$  aumenta al diminuire delle dimensioni delle particelle, fino ad una dimensione critica, sotto la quale subisce una brusca diminuzione. Sebbene tale fenomeno non sia ancora particolarmente chiaro, s'ipotizza che potrebbe essere associato a variazioni nel meccanismo di deformazione del materiale che potrebbero avvenire qualora le dimensioni delle particelle siano estremamente basse (dell'ordine di qualche diametro atomico).



**Fig. 14: Andamento dei rapporti  $f_i/f_d$  e  $f_{Orowan}/f_d$  in funzione della dimensione delle nano-particelle [3]**

In Fig. 15 viene presentato un interessante confronto tra l'entità dei fattori di rinforzo per particelle di 10nm e di 1000nm, cioè di 1 micron: è possibile notare che in corrispondenza di particelle micrometriche il contributo dell'effetto di Orowan diventa essenzialmente trascurabile [3].



**Fig. 15: Andamento dei fattori  $f_d$  e  $f_{Orowan}$  in funzione della frazione volumetrica del rinforzo – confronto tra 10nm e 1 $\mu$ m [6]**

È dunque spiegato perché il modello di Ramakrishnan, nel caso dei micro-compositi, risultava compatibile con i risultati sperimentali [3].

### 2.3 Confronto tra micro e nano-compositi: casi di studio

In letteratura, numerosi studi hanno evidenziato come effettivamente i nano-compositi presentino notevoli vantaggi dal punto di vista prestazionale rispetto ai micro-compositi.

Sajjadi et al. [4], ad esempio, si sono interessati al confronto tra micro e nano-compositi a matrice di alluminio, la A356. Le particelle di allumina, rispettivamente di 20 micron e 50 nanometri, sono state incorporate tramite *stir casting* (Fig. 16).

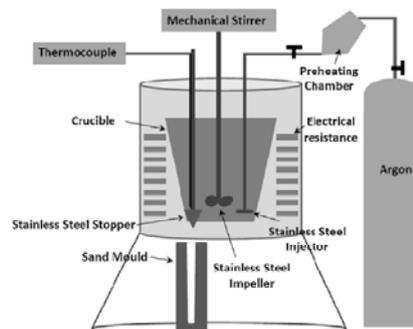
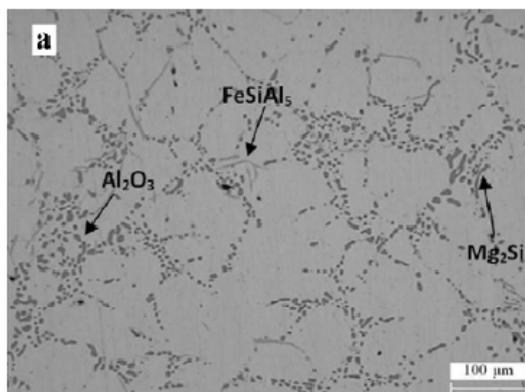


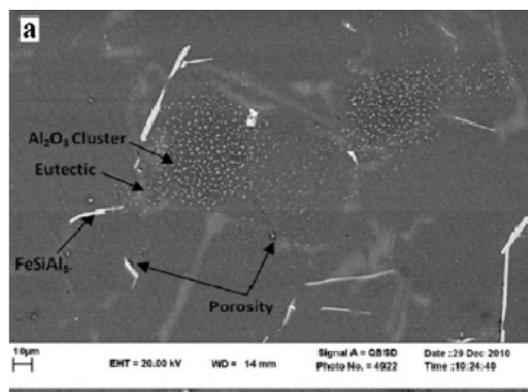
Fig. 1. Schematic of designed equipment.

**Fig. 16: Impianto sperimentale utilizzato per la produzione dei micro e nano-compositi [4]**

Le particelle sono state inserite all'interno del bagno tramite gas inerte (argon) opportunamente pre-riscaldato. Anche le particelle hanno subito una fase preparatoria di riscaldamento a 1100°C per 20 minuti in atmosfera inerte, cui è seguita l'introduzione in lega. La matrice fusa è stata miscelata prima dell'introduzione delle particelle ed anche immediatamente dopo. Per verificare l'influenza della velocità di rotazione dello stirrer, sono state eseguite prove a 200, 300 e 450 rpm. Anche l'agitatore è stato riscaldato prima di essere immerso, e posizionato all'incirca a 2/3 dell'altezza del crogiolo. Il tempo di miscelamento impiegato è di 10 minuti. Interessanti sono le osservazioni per quanto riguarda la microstruttura della lega. Viene infatti notato che a causa della conducibilità termica delle particelle di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , esse si raffreddano più lentamente della matrice, che per questa ragione si troverà a temperature superiori nelle immediate vicinanze delle particelle stesse. La fase  $\alpha$  primaria tenderà quindi a nucleare lontano dalle particelle ceramiche, che solo in un secondo momento vengono contornate dall'eutettico (Fig. 17, Fig. 18).

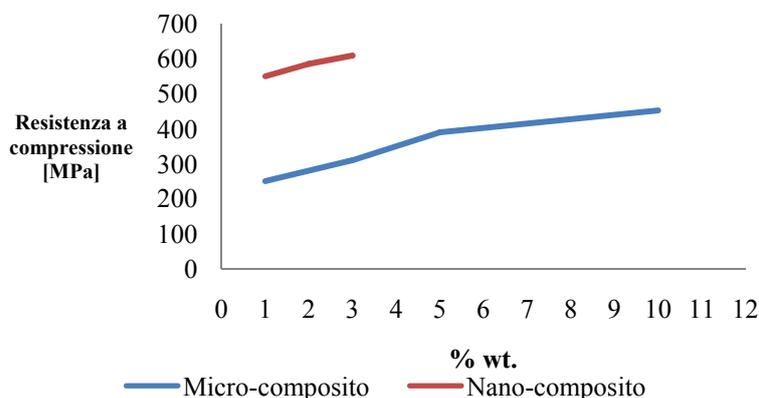


**Fig. 17: Micrografia ottica del composito 1wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  (20 $\mu\text{m}$ ) – 300rpm [4]**



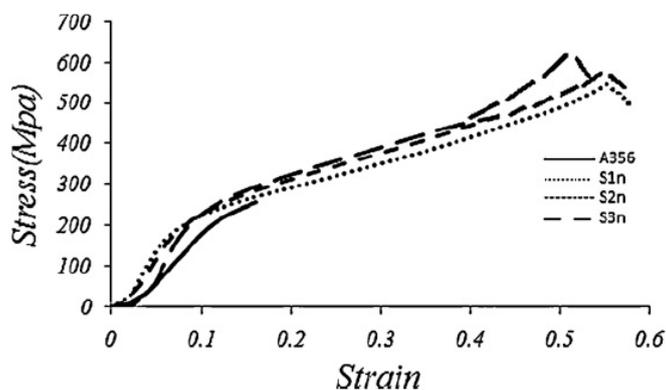
**Fig. 18: Immagine SEM del composito 1%wt.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  (50nm) – 300rpm [4]**

I campioni così ottenuti sono stati sottoposti a prove di compressione (Fig. 19), e ciò ha consentito la verifica del miglioramento nelle proprietà resistenziali indotto dalle nano-particelle. Si noti che la lettera S indica il composito, segue la frazione ponderale di rinforzo, infine le lettere “n” per il nano-composito, ed “m” per il micro-composito.



**Fig. 19: Resistenza a compressione in funzione della frazione ponderale delle particelle di rinforzo**

Rispetto la sola matrice, il miglioramento nelle prestazioni indotto dal rinforzo è evidente, come viene riportato anche dalle curve stress-deformazione a compressione (Fig. 20).



**Fig. 20: Curve stress - deformazione per A356 e suoi micro/nano-compositi [4]**

Un interessante studio di Ma e Li, del 1996 [7], ha dimostrato come effettivamente l'incremento resistenziale indotto dalle nano-particelle sia superiore a quello delle micro-particelle. Il composito, costituito da matrice di alluminio e rinforzo in nitrato di silicio, è stato ottenuto tramite metallurgia delle polveri: il rinforzo presentava una dimensione media di 15

nanometri, ed è stato miscelato all'alluminio in polvere in quantità tale da ottenere un composito caratterizzato dalla presenza dell'1% in volume di  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Il materiale è stato pressato a caldo ( $600^\circ\text{C}$ ) in vuoto, e successivamente estruso a  $420^\circ\text{C}$ . Se ne riporta una micrografia in Fig. 21:

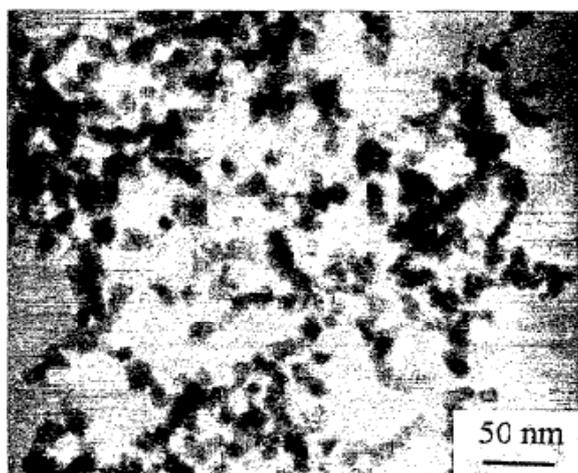


Fig. 21: Immagine TEM delle nano-polveri di  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [7]

Le proprietà del materiale così ottenuto sono state confrontate (Tabella 2) con quelle di un micro-composito a matrice di alluminio, anch'esso ottenuto a partire da polveri, caratterizzato però dalla presenza di particelle di SiC di 3,5 micron di diametro in frazione volumetrica del 15%.

<i>Material</i>	<i>UTS [MPa]</i>	<i>YS [MPa]</i>	<i>A%</i>
<b>Al</b>	102.6	67.8	
<b>1 vol % n-composito</b>	180	143.7	17.4
<b>15 vol % <math>\mu</math>-composito</b>	176.1	94.3	14.5

Tabella 2: Confronto tra proprietà meccaniche: Al, 1%vol.  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}$ , 15% vol. SiC/Al [7]

La resistenza a trazione del materiale è risultata essere 180 MPa, mentre la tensione di snervamento pari a 143.7 MPa, valori entrambi superiori a quelli dell'alluminio privo di rinforzi. La conclusione veramente interessante si ottiene comparando le proprietà di nano e micro-composito: quest'ultimo presenta una resistenza a trazione leggermente inferiore rispetto a quella del nano-composito, ed una tensione di snervamento notevolmente inferiore (solamente 94.3MPa). Si può quindi giungere alla conclusione che per

quanto riguarda l'azione sulla UTS, l'effetto delle nano-particelle in 1vol% sia paragonabile a quello ottenuto dal 15vol% di micro-particelle; inoltre, per quanto riguarda lo snervamento, alte frazioni volumetriche di micro-particelle non sono sufficienti ad ottenere un livello di rinforzo simile a quello indotto dall'1vol% di nano-polveri. Osservando poi i dati relativi all'allungamento a rottura, si può dedurre che utilizzare un nano-rinforzo incrementi le proprietà di duttilità del composito. Sulla base di valutazioni riguardanti la spaziatura media tra le particelle,  $L$ , e la correlazione di quest'ultima con la tensione di snervamento, gli autori sottolineano comunque il fatto che un'ottimale dispersione del rinforzo all'interno della matrice consentirebbe di ottenere proprietà meccaniche ancora più elevate: tanto più  $L$  è piccola, tanto maggiore sarà l'effetto di rinforzo. Basandosi su calcoli teorici, la spaziatura del micro-composito risulta essere circa 100 volte più grande di quella del nano-composito. Il fatto che tali valori non trovino un'esatta corrispondenza nella tensione di snervamento è stato correlata dagli autori agli agglomerati presenti nel materiale prodotto, che hanno causato l'aumento della spaziatura media tra le particelle in dispersione.

Un altro studio, realizzato da Khan e Chan [8], ha analizzato le proprietà di un nano-composito rinforzato con particelle di allumina, ottenuto tramite metallurgia delle polveri. La matrice impiegata in questo studio è di alluminio commercialmente puro, di 28 micron medi di diametro. Il rinforzo ceramico è costituito da allumina, mediamente di 50 nm di diametro. Le polveri (in quantità tale da ottenere una certa percentuale di rinforzo ceramico) sono state miscelate in etanolo, pressate a freddo ed infine sinterizzate in vuoto a 620°C per 2h. Successivamente, il materiale è stato estruso a 420°C ed i provini così ottenuti (lavorati parallelamente alla direzione di estrusione) sono stati mantenuti a 350°C per 2h. Dall'analisi della microstruttura su sezioni perpendicolari alla direzione di estrusione, si è notato che, a causa della notevole differenza tra le dimensioni medie delle polveri, le particelle nanometriche di rinforzo sono andate a colmare i vuoti tra le polveri micrometriche di alluminio. L'estrusione successiva non ha completamente rimosso l'allumina da queste posizioni, come è possibile vedere dalle seguenti immagini TEM (Fig. 22), riferite all'1vol% e al 4vol% di rinforzo.

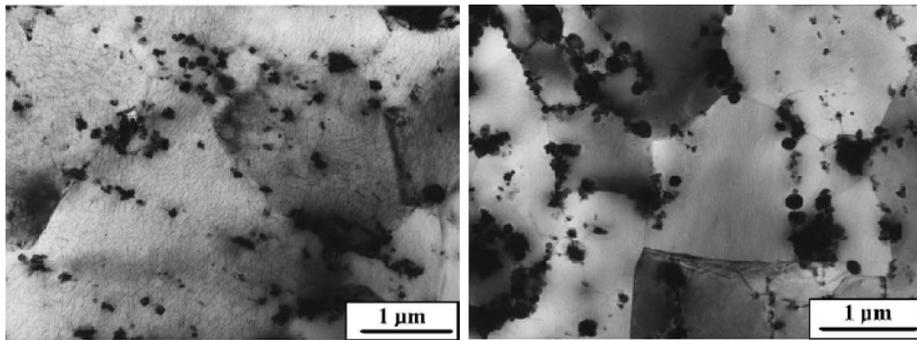


Fig. 22: Micrografia TEM del composito 1vol%  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  e del composito 4vol%  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  [8]

Dallo studio svolto emerge una conclusione molto interessante: poiché gli autori non hanno individuato porosità associate ai *cluster*, ne hanno concluso che in questo caso l'agglomerazione delle particelle può comunque contribuire al rafforzamento del materiale [8]. Come negli studi precedenti, è stata correlata la dimensione media del grano cristallino alla frazione volumetrica del rinforzo: viene confermata l'azione affinante delle particelle ceramiche, che però se presenti oltre una certa quantità arrivano probabilmente a saturare il bordo grano, come anche l'effetto nucleante. Le proprietà del nano-composito sono state confrontate con quelle di un micro-composito ottenuto con la stessa tecnica (Fig. 23), caratterizzato però da particelle di rinforzo di SiC di 10 micron di diametro.

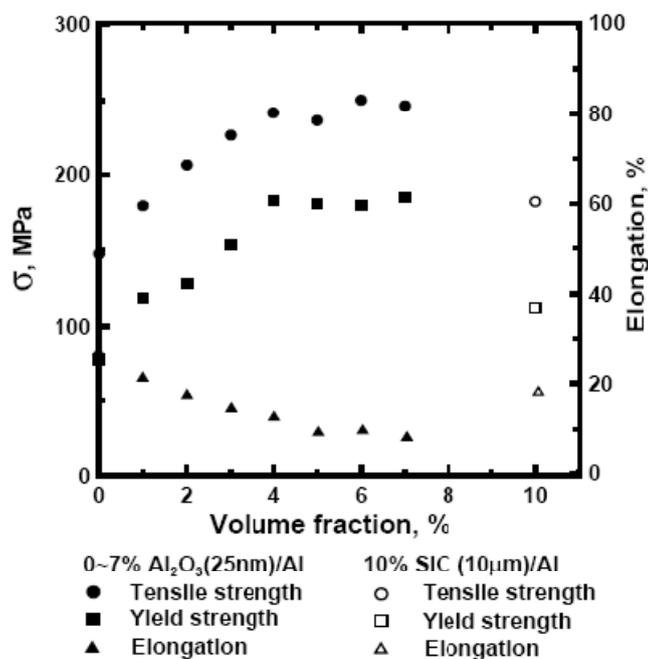
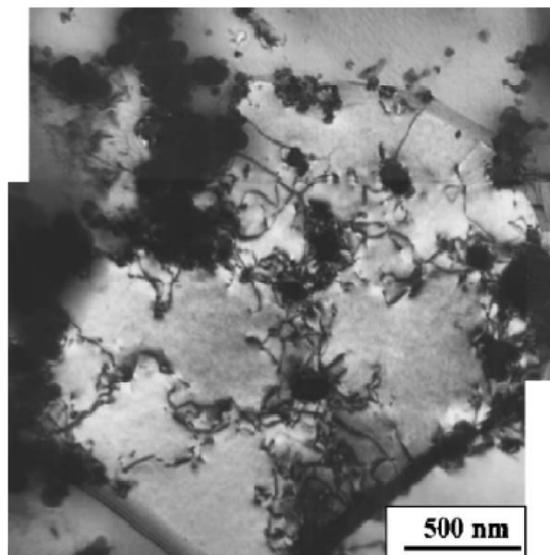


Fig. 23: Proprietà meccaniche di Alluminio e suoi compositi [8]

YS e UTS aumentano all'incrementare della frazione volumetrica di allumina, fino a saturare rispettivamente verso i 180 e 250 MPa. Dal grafico si può notare che le proprietà del nano-composito caratterizzato dall'1vol% di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sono comparabili a quelle del micro-composito, contenente però una frazione volumetrica di particelle molto più alta: il 10%. Interessantissime immagini TEM (Fig. 24) mostrano che nei dintorni delle particelle sono presenti maggiori concentrazioni di dislocazioni, e ciò va a confermare la teoria di cui si era parlato precedentemente. Le dislocazioni si trovano anche in corrispondenza degli agglomerati, e ciò va a rafforzare l'ipotesi avanzata dagli autori in merito al possibile effetto benefico indotto dai *cluster* in assenza di porosità. Va detto tuttavia che tale affermazione risulta in disaccordo con la maggior parte degli autori, che generalmente sottolineano l'importanza dell'ottenimento di una dispersione più accurata possibile dei nano-dispersoidi[8].



**Fig. 24: Micrografia TEM che mostra le dislocazioni in corrispondenza di singole particelle e loro agglomerati, composito 2vol.% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  [8]**

## *Bibliografia - Capitolo 2*

- [1] Z. Zhang, D.L. Chen, “Consideration of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites: A model for predicting their yield strength”, *Scripta Materialia* 54 (2006) 1321-1326
- [2] N. Ramakrishnan, “An analytical study on strengthening of particulate reinforced metal matrix composites”, *Acta Mater.* Vol. 44, No. 1, pp. 69-77, 1996
- [3] Z. Zhang, D.L. Chen, “Contribution of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites”, *Materials Science and Engineering A* 483-484 (2008)148-152
- [4] S.A. Sajjadi, H.R. Ezatpour, H. Beygi, “Microstructure and mechanical properties of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro and nano composites fabricated by stir casting”, *Materials Science and Engineering A* 528 (2011) 8765-8771
- [5] L. Fisher, “Literature Survey Report: Nano-Dispersion Strengthening of Aluminum”, *Introduction to Research*, 2004
- [6] G. Cao, H. Konishi, X. Li, “Mechanical properties and microstructure of SiC-reinforced Mg-(2,4)Al-1Si nanocomposites fabricated by ultrasonic cavitation based solidification processing”, *Materials Science and Engineering A* 486 (2008) 357-362
- [7] Z.Y. Ma, Y.L. Li, Y. Liang, F. Zheng, J. Bi, S.C. Tjong, “Nanometric Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particulate-reinforced aluminum composite”, *Materials Science and Engineering A* 219 (1996) 229-231

- [8] Y.-C. Khan, S.L.-I. Chan, "Tensile properties of nanometric Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particulate-reinforced aluminum matrix composites", *Materials Chemistry and Physics* 85 (2004) 438-443

## Capitolo 3

### *MMC: Tecnologie produttive*

---

#### 3.1 *Introduzione*

Le tecnologie produttive impiegate nella realizzazione dei compositi a matrice metallica, in generale, possono essere suddivise in due categorie principali: metodologie *ex situ* e tecniche *in situ*. La differenza sostanziale tra le due è l'origine delle particelle di rinforzo che danno luogo al composito. Nel caso delle tecniche *ex situ*, esse vengono inserite nella matrice dall'esterno, una volta già formate. Le particelle ceramiche possono essere prodotte tramite diversi processi produttivi, come CVD (*Chemical Vapor Deposition*), laser o flame spray, e successivamente unite alla matrice metallica. Nel caso dei processi *in situ*, la fase di rinforzo viene invece ottenuta direttamente durante la produzione del composito stesso, grazie allo svilupparsi di opportune reazioni chimiche. Tra le tecniche *ex situ*, è possibile distinguere tra tecnologie allo stato liquido ed allo stato solido. Vi sono tuttavia tecniche che stanno al confine tra le precedenti, poiché il metallo può anche essere lavorato allo stato semi-solido. Per quanto riguarda lo stato solido, le tecniche più impiegate sono la metallurgia delle polveri e la cosiddetta *mechanical alloying*; trattandosi di metodi che non prevedono la fusione del metallo, la problematica della bagnabilità non riveste un ruolo predominante tra le possibili cause difettologiche nel materiale; per la natura stessa dei processi, però, può essere presente in entrambi i casi un alto livello di porosità, fattore che riduce drasticamente le

proprietà meccaniche del materiale e rende spesso inevitabile una ulteriore fase di trattamento sul pezzo prima che questo venga posto in esercizio. Inoltre, se l'attrito che si sviluppa durante le fasi produttive genera temperature troppo elevate, può presentarsi anche una variazione chimica dei costituenti originari. Lavorare con le polveri può essere alle volte difficoltoso: tale problema non caratterizza le tecnologie allo stato liquido, che in generale possono essere definite come più semplici da implementare ed anche meno costose. I principali processi produttivi allo stato liquido sono l'infiltrazione, l'agitazione, lo spray e il trattamento tramite ultrasuoni. La difficoltà maggiore che si incontra lavorando con metallo allo stato liquido è tipicamente la scarsissima bagnabilità delle particelle di rinforzo, che solo difficoltosamente possono essere incorporate in maniera efficace all'interno della matrice metallica. Lavorando allo stato liquido si ottengono però delle geometrie più complesse e in generale i processi possono essere più facilmente "scalati" a livello industriale. Ovviamente, dovendo portare a fusione la matrice, è auspicabile utilizzare per queste tecnologie delle matrici caratterizzate da punti di fusione piuttosto bassi: l'alluminio e il magnesio, ad esempio, ben si prestano a questo scopo, e sono di fatto i materiali più diffusamente impiegati per la realizzazione di micro e nano-compositi a matrice metallica. Tutto sommato, le tecniche *ex situ* consentono di controllare bene, salvo la bagnabilità delle particelle, i parametri principali del processo. Tale aspetto risulta un po' più critico nel caso delle tecnologie *in situ*, che sono di fatto più difficoltose da controllare. E' possibile generare il rinforzo ceramico all'interno della matrice tramite processi reattivi, in cui la reazione può avvenire tra fase liquida-solido, gas-liquida oppure liquida-liquida. In alternativa, si possono implementare processi morfologici, durante i quali l'architettura del composito stesso evolve fino a quella desiderata. Ci sono poi innumerevoli ulteriori metodi, che purtroppo non si prestano ad essere utilizzati su grandi volumi di produzione, poiché troppo dispendiosi dal punto di vista energetico ed in termini di tempo [1].

### 3.2 Tecniche Ex situ

Tra le tecniche *ex situ* allo stato solido, una delle più utilizzate è la metallurgia delle polveri. La più tipica e basica sequenza di produzione prevede la miscelazione di matrice e rinforzo sottoforma di polveri, cui segue una pressatura a caldo o a freddo e successiva sinterizzazione (Fig. 25). Per una buona riuscita del processo e per evitare l'agglomerazione del rinforzo, è importante che la granulometria delle polveri sia la stessa per matrice e rinforzo. Il vantaggio principale di questa tecnologia è certamente la sua flessibilità, e la potenzialità intrinseca di ottenere componenti con la geometria finale.

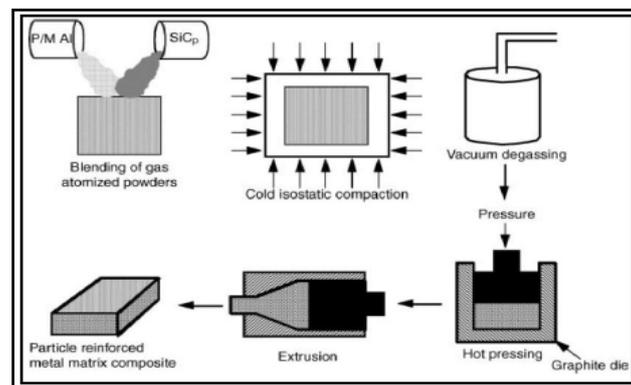


Fig. 25: Metallurgia delle polveri - schema di processo [1]

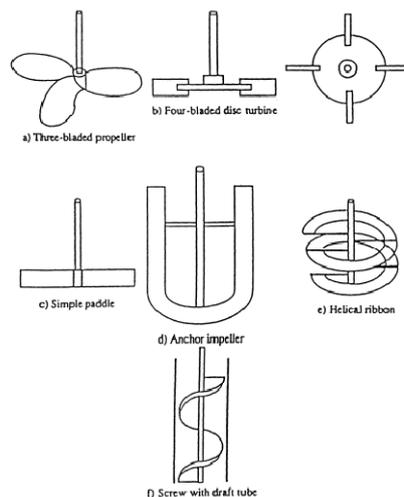
Utilizzando sempre le polveri come elemento base, è possibile ottenere compositi tramite *mechanical alloying*. Come dice la parola stessa, l'ottenimento della lega avviene per via meccanica: le polveri vengono inserite all'interno di appositi mulini (planetari a sfere, vibro mulini, ecc., vd. Fig. 26) che permettono la frammentazione delle polveri e la loro intima unione; le polveri infatti, grazie all'attrito che si genera durante il processo, sono oggetto di deformazione plastica, causata dall'impatto con il mezzo impiegato per la macinazione (si possono utilizzare ad esempio sfere di zirconia, acciaio inox, oppure carburo di tungsteno). Le polveri di fatto si saldano le une alle altre, consentendo quindi di ottenere una lega solida costituita da matrice e rinforzo.



**Fig. 26: Alcuni mulini e sfere utilizzati per macinare le polveri [3]**

A seguito di diverse ore di lavorazione, è possibile ottenere polveri dell'ordine del nanometro. È necessario prestare attenzione ai casi in cui si vuole evitare una reazione chimica tra atmosfera di lavoro e polveri, in tal caso è bene prevedere un'atmosfera protettiva inerte nella quale portare a termine il processo. Inoltre, a causa dell'attrito sviluppato, all'interno del mulino si possono ottenere temperature ragguardevoli, che potrebbero generare reazioni chimiche indesiderate, sempre da tenere in considerazione. Le polveri composite possono infine essere trattate per ottenerne la compattazione.

I processi allo stato liquido sono certamente più vari; un primo esempio è lo *stir casting*. Si tratta di una tecnica utilizzata per miscelare sia micro che nano-particelle all'interno della matrice fusa, facendo uso di un miscelatore meccanico (Fig. 27).



**Fig. 27: Alcuni esempi di agitatori impiegati nello stir casting [2]**

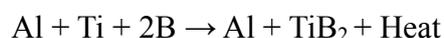
La fonte principale delle problematiche relative a questo processo sono le particelle di rinforzo. Come verrà descritto in seguito, più le particelle sono piccole, più presentano problemi di bagnabilità. Ciò significa che una volta inserite nel fuso, esse vengono inglobate al suo interno con molta difficoltà. Inoltre, esse tendono ad agglomerarsi in *cluster*, impedendo di fatto una corretta ed uniforme miscelazione del rinforzo e della matrice. Un'ulteriore problematica riguarda la coesione tra matrice e rinforzo, che alle volte può non essere soddisfacente, a causa di eventuali impurità presenti sulla superficie delle particelle stesse. Allo scopo di risolvere il problema dell'agglomerazione, sono state studiate diverse strategie possibili per migliorare il mescolamento del materiale, anche se i risultati migliori non vengono ottenuti con i sistemi meccanici tradizionali, piuttosto facendo ricorso a trattamento ultrasonico. Di tale tecnologia si parlerà più diffusamente nei capitoli successivi. Brevemente, si può dire che il trattamento ultrasonico viene eseguito sulla matrice fusa, all'interno della quale vengono aggiunte le micro o nano-particelle. Se il trattamento viene svolto correttamente, ciò significa utilizzando apparecchiature e parametri adeguati, è possibile sviluppare all'interno del fuso dei fenomeni cavitativi, che consentono la distribuzione uniforme delle particelle all'interno della matrice. Oltre all'effetto di dispersione indotto dalle onde ultrasoniche, vi sono altri effetti benefici, quali il degasaggio del bagno e l'affinamento del grano cristallino. Come è intuitivo immaginare, l'efficacia del trattamento è indissolubilmente correlata alla quantità di materiale da trattare: parametri quali potenza e ampiezza delle vibrazioni sono da ottimizzare, considerando che sono sempre presenti fenomeni di attenuazione delle onde man mano che ci si allontana dalla superficie irradiante. Un'ulteriore possibile soluzione produttiva consiste nell'infiltrazione: la lega allo stato liquido viene utilizzata per infiltrare una pre-forma porosa, costituita ad esempio di allumina. Il principale ostacolo alla buona riuscita del processo è certamente la resistenza generata dalla viscosità del metallo fluido, che impedisce un corretto riempimento della forma. Diversi studi hanno cercato di capire come il metallo fuso si comporti nei confronti di una preforma in non-metallo. Da un punto di vista energetico, è emerso come le due parti caratterizzanti il sistema tendano di fatto a non “legare”, ragione per cui è necessario introdurre degli accorgimenti che, agendo sulla chimica del

sistema, possano facilitare il riempimento della forma. A questo scopo si possono realizzare opportuni rivestimenti sulle pre-forme, oppure impiegare atmosfere di lavoro specificatamente studiate per migliorare il processo. Una ulteriore strategia, che tra l'altro consente anche di diminuire la porosità, è la realizzazione del processo in alta pressione. Purtroppo per utilizzare pre-forme con grano nano-metrico è necessario lavorare a pressioni elevatissime, dell'ordine dei GPa, il che rende il processo difficilmente applicabile.

### 3.3 *Tecniche In situ*

Come si è detto in precedenza, le tecnologie *in situ* consentono la sintesi della fase di rinforzo durante il processo stesso. Nonostante siano metodi intrinsecamente più difficili da controllare, presentano tuttavia notevoli vantaggi: ad esempio, essendo frutto di reazioni chimiche che avvengono nella matrice, le fasi di rinforzo che si ottengono sono tipicamente caratterizzate da un'interfaccia priva di impurità, e di conseguenza presentano un buon legame con la matrice circostante. Se il processo viene ben controllato, inoltre, le fasi prodotte possono essere dell'ordine del nanometro, ed uniformemente distribuite all'interno della matrice. Un interessante lato positivo delle tecnologie *in situ* è che, scegliendo opportunamente matrice ed elementi aggiuntivi, si possono ottenere una notevolissima quantità di rinforzi differenti; per citarne alcuni esempi: carburi, nitrucci ed ossidi. Le reazioni chimiche alla base di questi processi sono tuttavia complesse, è pertanto necessaria una conoscenza approfondita del sistema per poterlo controllare in modo efficace. Tra i processi reattivi allo stato solido-liquido, si possono elencare *Combustion synthesis*, processo XD e DIMOX. La tecnologia di *Combustion Synthesis* prevede sostanzialmente la propagazione autonoma della sintesi del composito: il processo parte da una miscela di elementi in polvere; tramite pressatura, se ne ricavano dei blocchetti compatti. Attraverso l'uso di bobine o laser, le polveri compattate vengono riscaldate e portate alla temperatura adatta

all'innesco della reazione chimica desiderata. Solitamente la matrice è caratterizzata da alluminio, magnesio o titanio, e spesso sono presenti elementi quali carbonio e boro. Una reazione che viene spesso sfruttata è quella tra alluminio, titanio e boro; essa consente l'ottenimento di una fase di rinforzo costituita da boruro di titanio:



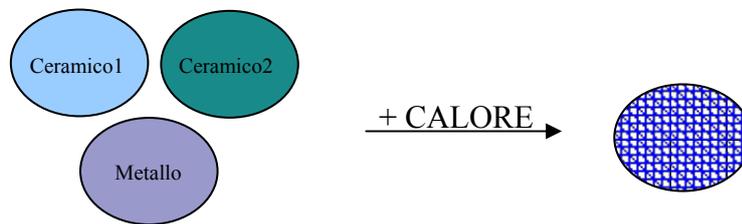
Si tratta di un processo fortemente esotermico, e questa è la ragione per cui il fronte di reazione si può propagare in modo autonomo: il calore prodotto infatti viene utilizzato per far procedere la reazione all'interno di quella porzione di materiale in cui i costituenti sono ancora al loro stato originario. Grazie a questa caratteristica, il processo non è particolarmente dispendioso dal punto di vista energetico, ed è inoltre molto rapido, poiché la velocità con cui propaga il fronte di reazione è molto elevata. In Fig. 28 si riporta un esempio di processo di combustione, in cui è chiaramente visibile il fronte di reazione che si propaga verso il basso. Purtroppo la quantità di porosità presente all'interno dei pezzi così realizzati è particolarmente elevata, e ciò comporta inevitabilmente l'esigenza di trattare successivamente i manufatti, ad esempio tramite pressatura, in modo da ridurne l'entità.



**Fig. 28: Propagazione del fronte di combustione, processo di *combustion synthesis* [1]**

Il cosiddetto processo XD, prevede anch'esso la propagazione auto-sostenuta di una reazione ad alte temperature, ma si basa sulla differenza tra temperature di fusione dei componenti. Solitamente sono presenti due fasi ceramiche ed una metallica; tali componenti vengono portati ad una temperatura superiore a quella di fusione della fase metallica. Le due fasi ceramiche rilasciano calore ed interagiscono tra di loro, generando prodotti nanometrici, i quali costituiscono di fatto la fase di rinforzo (Fig. 29). Anche

in questo caso è necessario comunque trattare il getto per eliminare le porosità presenti, ad esempio attraverso una pressatura isostatica a caldo (HIP).



**Fig. 29: Schema del processo XD**

Vi sono inoltre processi reattivi che vedono presenti due fasi liquide: due flussi di metallo fuso vengono messi in contatto, in modo che la loro interazione generi le particelle di rinforzo. Infine, il processo reattivo può anche essere caratterizzato da una fase liquida, costituita dal metallo, e da una gassosa. Il gas in questione viene inserito all'interno del metallo fuso; a seguito del contatto tra metallo e gas si sviluppano alcune reazioni chimiche, caratteristiche per ogni sistema metallo-gas, i cui prodotti di reazione costituiscono le particelle di rinforzo. Si tratta di un processo che ben si presta ad essere diversificato, nel senso che scegliendo un metallo piuttosto che un altro, o utilizzando un gas caratterizzato da una composizione chimica differente, è possibile generare molti tipi di rinforzo. Solitamente si ottengono carburo di titanio, di silicio, oppure nitruri. Oltre alla sua versatilità, questa tecnologia è anche relativamente economica. Come si è detto in precedenza, poiché le particelle ceramiche sono frutto di reazioni chimiche, la loro interfaccia con il metallo è priva di impurità, e per tal motivo la coesione con la matrice risulta essere di qualità superiore rispetto a quella ottenibile tramite procedure *ex situ*. Inoltre, se il processo viene portato a termine con cura, le particelle possono essere finemente disperse all'interno della matrice. Il gas solitamente viene insufflato nel metallo fuso per tempi piuttosto lunghi, ciò significa che il materiale deve costantemente essere sottoposto a temperature elevate, che a seconda del tipo di gas possono arrivare anche a 1600K. La cinetica delle reazioni è alla base del processo, ed è anche la principale motivazione per cui sia spesso necessario trattare il metallo con gas per tempi molto lunghi; inoltre, per ottenere i risultati voluti, è necessario comprendere e controllare i

meccanismi che regolano le reazioni chimiche all'interno del sistema in esame. In Tabella 3 si riportano i gas più utilizzati, la composizione delle matrici che solitamente vengono impiegate, ed infine il composto ottenibile per ogni sistema.

<i>Gas precursore</i>	<i>Composizione della matrice</i>	<i>Fase di rinforzo ottenibile</i>
N → N <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>	Al puro, Al-Ti, Al-Si, Al-Mg, Al-Mg-Ti, Al-Mg-Si	AlN, TiN
C → CH <sub>4</sub>	Al-Ti, Al-Si	TiC, SiC, Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>

**Tabella 3: Possibili combinazioni matrice-gas e fasi di rinforzo ottenibili tramite gas bubbling [1]**

Per concludere questa breve trattazione sulle tecnologie produttive, non rimane che parlare dei processi *in situ* di tipo morfologico. Si parte sostanzialmente da una lega, che ad esempio può essere una Al – Fe, oppure Al – Ti + grafite. Il metallo viene fuso in atmosfera protettiva (tipicamente argon) e successivamente raffreddato molto velocemente; in letteratura si riportano casi applicativi in cui il raffreddamento, realizzato con particolari tecniche, arriva anche ad essere di 100K/s. Il risultato di questo raffreddamento rapidissimo è la precipitazione di particelle di rinforzo (per i sistemi di cui si è parlato si potrebbero ottenere ad esempio composti quali Al<sub>100-x</sub>Fe<sub>x</sub> oppure TiC), dell'ordine dei nanometri.

## *Bibliografia - Capitolo 3*

- [1] C. Borgonovo, D. Apelian, “Manufacture of Aluminum Nanocomposites: A critical Review”
- [2] J. Hashim, L. Looney, M.S.J. Hashmi, “Metal matrix composites: production by the stir casting method”, *Journal of Materials Processing Technology* 92-93 (1999) 1-7
- [3] Retsch, “Solutions in milling and sieving”

## Capitolo 4

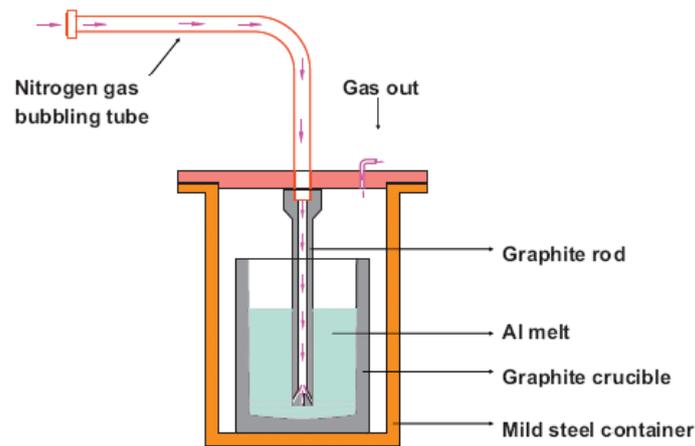
### Gas bubbling

---

#### 4.1 Introduzione

Una tecnica relativamente economica che consente di ottenere nanocompositi caratterizzati da interfaccia matrice-rinforzo di grande pulizia è senza dubbio l'impiego di gas reattivi. Tramite opportune fasi gassose, è infatti possibile indurre lo sviluppo di reazioni chimiche all'interfaccia tra metallo liquido e gas, i cui prodotti di reazione, cioè le fasi di rinforzo, sono solitamente stabili dal punto di vista termodinamico. In generale, si tratta di una tecnologia particolarmente flessibile, nel senso che può essere condotta su innumerevoli tipi di matrice, come ad esempio alluminio, rame, magnesio e titanio, e può consentire l'ottenimento di fasi di rinforzo di diversa natura, come carburi, nitrucci o entrambi allo stesso tempo. Poiché il gas viene introdotto direttamente nella matrice, le reazioni chimiche e le particelle ceramiche si sviluppano all'interno del metallo fuso: ecco perché si definisce una tecnica *in situ*. Ciò consente di ottenere una fase di rinforzo chimicamente "pulita", a grande vantaggio delle proprietà resistenziali del materiale. Oltre a tale beneficio, la tecnica ben si presta ad essere applicata a colate continue od alla produzione di componenti *near net shape*.

In Fig. 30 viene schematizzato un classico apparato sperimentale utilizzato per realizzare il *gas bubbling*:



**Fig. 30: Impianto sperimentale di base per tecnica *in situ* di *gas bubbling* [4]**

Solitamente, la quantità di rinforzo che si riesce ad ottenere è relativamente limitata, pertanto gli incrementi resistenziali non sono sempre paragonabili a quelli ottenibili tramite tecniche *ex situ*. Inoltre, alle volte è necessario utilizzare temperature di processo abbastanza elevate, al fine di migliorare la cinetica della reazione: il processo in questo caso rischia di diventare poco economico. Solitamente le leghe impiegate in questo tipo di applicazione sono le classiche Al – Si, o anche le Al – Ti, che tipicamente vengono fatte reagire con gas contenente carbonio, in modo da generare una fase di rinforzo di SiC e TiC. La stessa Al – Ti può essere impiegata inoltre con una miscela di gas contenenti ammoniaca e metano, per ottenere contemporaneamente carburi e nitruri (TiC e AlN), oppure Ti(CN) e Al(CN). In alternativa, per ottenere nitruri, spesso si utilizzano leghe di titanio, come la Ti – Al che, una volta in contatto con l’azoto, può generare composti quali TiN e AlN.

## 4.2 Casi di studio

### 4.2.1 Produzione di AlN e TiN

Nel 1995, è stato pubblicato uno studio di Hou [5], volto allo studio di fattibilità di compositi a matrice di alluminio rinforzato con suoi nitruri, ottenuti tramite iniezione di gas. La possibilità di ottenere un materiale metallico con rinforzo in AlN è di estremo interesse in ambito metallurgico ed industriale, poiché questo particolare rinforzo può incrementare modulo elastico, resistenza e migliorare il comportamento ad usura della matrice, senza essere soggetto a fenomeni di degrado dell'interfaccia che si hanno nel caso di contatto fra alluminio fuso ed allumina o SiC. Per questa ragione, l'AlN presenta problematiche relative a regioni interfacciali di gran lunga inferiori rispetto ai sistemi Al-SiC e Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La prospettiva di realizzare questo tipo di composito attraverso una tecnica *in situ* è inoltre di particolare interesse, poiché ottenere lo stesso materiale con tecnologie *ex situ* comporta alcuni svantaggi. Innanzitutto, le polveri di AlN che dovrebbero essere impiegate come elemento di rinforzo sono abbastanza reattive, in particolare in presenza di umidità. Inoltre, le polveri risultano anche alquanto costose. Per contro, i gas che consentono l'ottenimento di AlN attraverso il loro inserimento in lega sono relativamente poco costosi e di facile reperibilità, ragion per cui la tecnologia *in situ* è certamente la via preferenziale dal punto di vista industriale per ottenere tale materiale.

Nello studio sono state considerate due possibili soluzioni produttive: nitrurazione diretta e nitrurazione indiretta. I gas scelti per la nitrurazione della matrice contengono ovviamente azoto, e sono nello specifico azoto ed ammoniaca. Come è possibile notare dal diagramma di Ellingham in Fig. 31 (di cui verrà data una spiegazione più ampia nel Capitolo 6) relativo alla variazione di energia libera per le reazioni chimiche tra alluminio ed entrambi i gas, la nitrurazione dell'alluminio risulta essere un processo esotermico energeticamente molto favorito su di un vasto range di temperature.

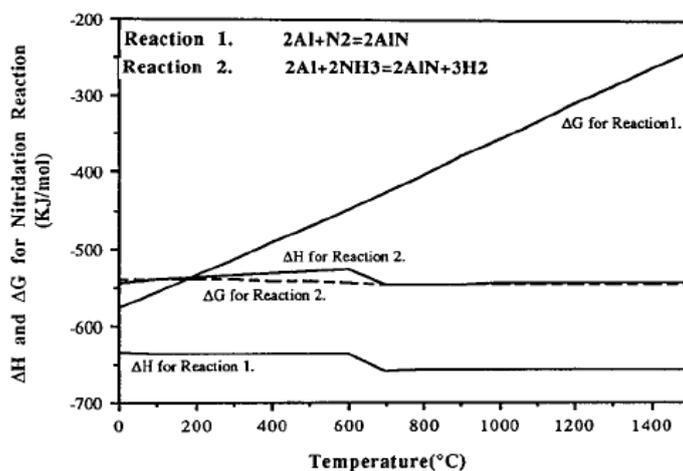
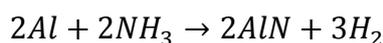
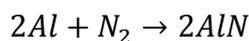


Fig. 31: Diagramma di Ellingham per le reazioni di nitrurazione dell'Alluminio [5]

Le reazioni chimiche che producono nitruri sono rispettivamente le seguenti per i due gas:



Nella ricerca svolta da Hou [5], l'iniezione dei gas all'interno della massa liquida è avvenuta in vuoto. Per verificare l'influenza sul processo di alcuni elementi alliganti, sono state svolte diverse prove, combinando matrici e gas differenti, come viene riassunto in Fig. 32

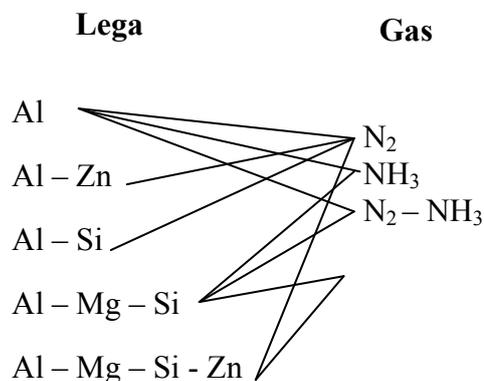
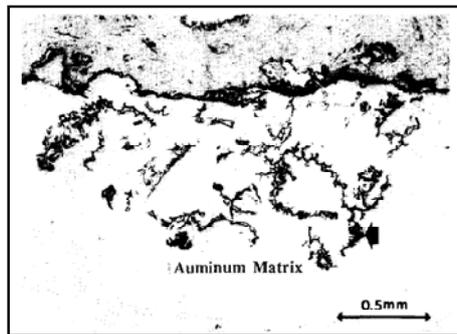


Fig. 32: Combinazioni leghe - gas impiegate nelle prove [5]

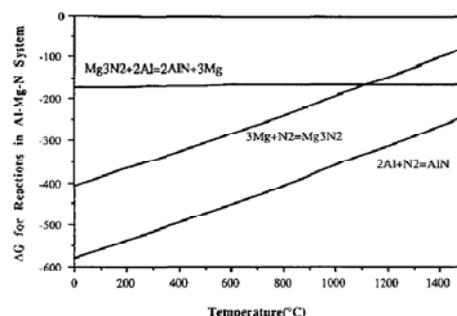
Per quanto riguarda la nitrurazione diretta, inizialmente sono state svolte prove di insufflaggio su alluminio puro. Sia nel caso dell'azoto che in quello dell'ammoniaca, si è presentata una sorta di cavità in corrispondenza del tubo di inserimento gas. Per quanto riguarda la fase di rinforzo, i ricercatori hanno osservato come il nitruro si fosse formato sotto forma di patina protettiva; tale patina ha di fatto impedito l'avvenire della reazione del gas

con l'alluminio fuso lontano dal foro di iniezione. All'alluminio puro sono stati aggiunti magnesio e silicio, caratterizzati dalla capacità di ridurre la tensione superficiale dell'alluminio fuso, nonché, per quanto riguarda il magnesio, di essere nitrurato anch'esso. Purtroppo però, anche in questo caso, non è stato trovato AlN, se non in corrispondenza della superficie della colata. Ciò significa che la passivazione individuata nelle precedenti prove non era la principale causa d'impedimento alla formazione di AlN. Si è quindi pensato che la ragione dell'assenza del nitrato risiedesse nella bassa solubilità dell'azoto nell'alluminio fuso. Se il gas presentasse una buona solubilità all'interno del metallo, questo consentirebbe all'azoto di avere sufficiente tempo di contatto, in modo tale da permettere alla reazione di nitrurazione di svilupparsi completamente. Al fine di aumentare la solubilità del gas, si è pensato quindi di utilizzare elementi alliganti adatti a tale scopo. È stato scelto il manganese: innanzitutto esso è un tipico alligante per l'alluminio, ed inoltre consente di aumentare notevolmente la solubilità dell'azoto: basti pensare che una concentrazione di Mn pari all'1.25%, aumenta la solubilità del gas in lega a 1100°C di ben 7 volte. Quindi, una volta scelto l'elemento, è stata realizzata una prova di insufflaggio nella matrice, in questo caso modificata con ben il 19% di Mn. Anche questa volta, l'evidenza sperimentale ha rivelato che non sono stati apportati significativi miglioramenti nel quantitativo di AlN prodotto dalla reazione. Alla luce di ciò, i ricercatori hanno ipotizzato che in un qualche modo la cinetica della reazione limitasse la formazione dei prodotti, ragion per cui era necessario modificare gas e/o matrice. È interessante notare come anche nel caso dell'ammoniaca, l'AlN sviluppatosi nella lega fosse scarso, e come esso fosse presente soprattutto in superficie. Dal diagramma di Ellingham, sarebbe stato sensato ipotizzare che utilizzando tale gas, si sarebbe ottenuta una quantità superiore di prodotti, visto che la variazione di energia libera per la nitrurazione tramite ammoniaca risulta essere più negativa rispetto al caso dell'azoto. Ancora una volta, il nitrato è stato trovato solamente in corrispondenza della superficie della colata (Fig. 33), in cui è risultato presente fino ad una profondità di circa 1mm.



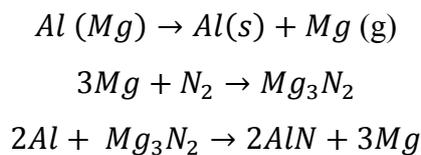
**Fig. 33: Strato di AlN formato sulla superficie del fuso [5]**

L'uso combinato di azoto ed ammoniaca ha invece causato la formazione del nitrato solamente in corrispondenza del tubo di insufflaggio ed all'interno dello stesso. La conclusione di queste prove è sostanzialmente l'impossibilità di ottenere la nitrurazione dell'alluminio utilizzando un processo diretto, poiché nonostante la reazione sia termodinamicamente favorita, la cinetica della reazione risulta essere sfavorevole alla formazione dei prodotti desiderati. Al fine di ottenere tali prodotti, è risultato necessario dunque introdurre un ulteriore step di processo, in modo tale da "aggirare" la formazione diretta dei nitruri, ed ottenerli per via indiretta. I ricercatori hanno pensato di utilizzare una sorta di elemento catalitico: innanzitutto esso si sarebbe dovuto nitrurare; in secondo luogo avrebbe dovuto cedere i propri atomi di azoto all'alluminio, con conseguente formazione di AlN per via indiretta. Lo step intermedio è finalizzato a dividere il processo in due reazioni, entrambe caratterizzate da una cinetica più favorevole rispetto a quella della nitrurazione diretta. Tra i possibili elementi che potevano essere utilizzati, la scelta doveva necessariamente ricadere tra i tipici elementi alliganti dell'alluminio: magnesio, silicio, oppure zinco. Si consideri ad esempio il magnesio: per valutare il suo comportamento, è possibile osservare in Fig. 34 la variazione di energia libera per il sistema Al-Mg-N.



**Fig. 34: Diagramma di Ellingham per il sistema Al-Mg-N [5]**

Dal punto di vista termodinamico, la nitrurazione di alluminio e magnesio sono entrambe favorite e sono processi fortemente esotermici. Dal punto di vista cinetico, però, la reazione di formazione del nitruro di magnesio è molto più favorita, soprattutto sopra i 1100°C nella fase di vapore. Una volta che si sia formato il nitruro,  $Mg_3N_2$ , può seguire la reazione di nitrurazione dell'alluminio, che si lega all'azoto ceduto dal magnesio. Tale reazione avviene poiché la fase ceramica  $AlN$  risulta essere più stabile alle alte temperature del suo precursore  $Mg_3N_2$ . Riassumendo, gli stadi chimici del processo sono i seguenti:



E' quindi evidente che il magnesio agisca come elemento catalitico, poiché si comporta da intermediario portatore di azoto. Per implementare questo processo, i ricercatori hanno modificato l'impianto sperimentale, soprattutto per limitare le perdite di magnesio e del suo nitruro, a causa della loro vaporizzazione durante la fusione della matrice e l'iniezione del gas. E' possibile seguire passo passo la formazione del nitruro di alluminio in Fig. 35:

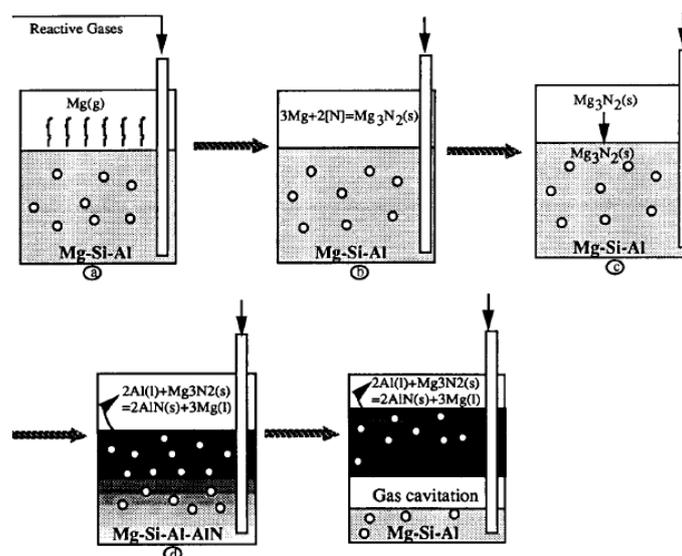
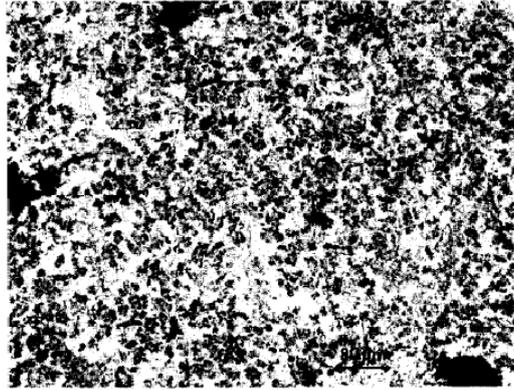


Fig. 35: Processo di formazione di  $AlN$  per via indiretta [5]

La tecnica è stata implementata ricorrendo all'uso di azoto e di una sua miscela con ammoniaca (3vol% $NH_3-N_2$ ), mentre come matrice è stata

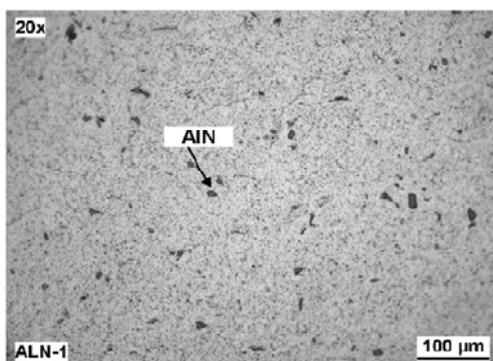
utilizzata una Al – Mg – Si. È stato variato il tenore di magnesio di ciascuna prova, da un minimo di 3.9%mol. fino ad un massimo di 15.5%mol, mentre il tenore di silicio è stato fissato a 2.4%mol. Grazie all'aggiunta del magnesio ed alle modifiche sperimentali, viene riportato dagli autori che sono state ottenute ingenti quantità di AlN. Si riporta in Fig. 36 la micrografia relativa al caso di Mg al 15.5%mol.



**Fig. 36: Micrografia della lega ottenuta per nitrurazione indiretta [5]**

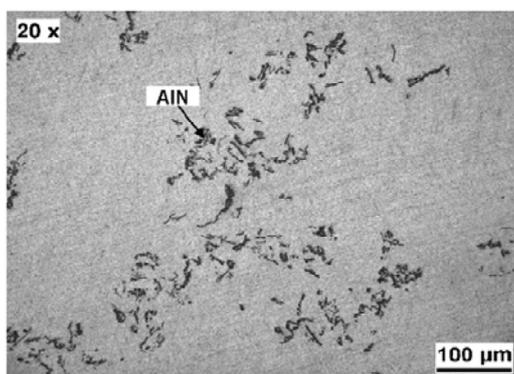
La nitrurazione indiretta è dunque un processo tecnologicamente realizzabile. Il magnesio infatti, una volta passato in fase gassosa, può reagire con l'azoto trasportato dai gas e formare il nitruro. In questa fase le particelle risultano essere caratterizzate da dimensioni molto modeste, poiché la loro formazione avviene in fase gassosa. In seguito, esse precipitano all'interno della lega fusa, ed avviene la reazione di sostituzione: l'alluminio prende il posto del magnesio, andando a generare il nitruro di alluminio. La dimensione dell'AlN così formato è strettamente legato a quelle dell' $Mg_3N_2$  suo precursore. Sono state rilevate particelle dalla dimensione media di 3  $\mu m$ , anche se alcuni nitruri particolarmente fini risultavano inferiori al micron. Inoltre, sono stati individuati anche alcuni agglomerati di nitruro, formatisi durante la solidificazione della lega. Viene fatto notare dagli autori che il nitruro risulta non essere distribuito in modo uniforme nel lingotto: la parte superiore ne è risultata ricca, mentre la parte inferiore (sostanzialmente il terzo inferiore) ne risultava praticamente priva. Il sistema Al – AlN è stato approfondito anche da uno studio più recente di Kumari e Pillai [4]. L'impianto sperimentale utilizzato è simile al precedente. Le matrici impiegate sono alluminio puro (99.75%) e una lega Al–Mg (4 wt%). La vera novità rispetto allo studio precedente è l'utilizzo di

una fase gassosa costituita da azoto gassoso ad alta purezza (99.997%, <6 ppm O<sub>2</sub>). La temperatura di reazione è stata fissata e controllata a 900°C, pari a quella del gas, che è stato insufflato in lega per un tempo variabile dalle 2 alle 4 ore, con una portata di 0.4 o 0.6 lt/min. Le prove sull'alluminio puro (con 0,4 lt/min di portata e 4 ore di trattamento) hanno dato buoni risultati, in quanto sono state trovate particelle di AlN in frazione volumetrica del 2%, e di circa 4 micron di diametro medio (Fig. 37).



**Fig. 37: Micrografia del campione ottenuto con 0,4lt/min e 4 ore di trattamento, Al puro [4]**

Il trattamento (0,4 lt/min per 2 ore) è risultato ancora più efficace nel caso della Al-4Mg (Fig. 38), in cui si è riscontrato una quantità ancora maggiore di AlN, caratterizzato da un range dimensionale variabile dai micron alla scala nanometrica.

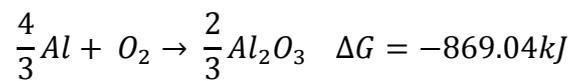


**Fig. 38: Micrografia del campione ottenuto con 0,4lt/min e 2 ore di trattamento, Al-4Mg [4]**

Le particelle, in questo caso, sono risultate interconnesse le une alle altre, presenti soprattutto a bordo grano. Le prove di microdurezza hanno consentito di constatare un notevole incremento rispetto al valore standard caratteristico di un alluminio puro, a testimonianza dell'efficacia del

trattamento *in situ*. In particolare, il trattamento è risultato più incisivo in presenza del magnesio e all'aumentare del tempo di reazione. A parità di durata di trattamento, anche l'aumento della portata risulta essere un fattore benefico per la formazione dei nitruri.

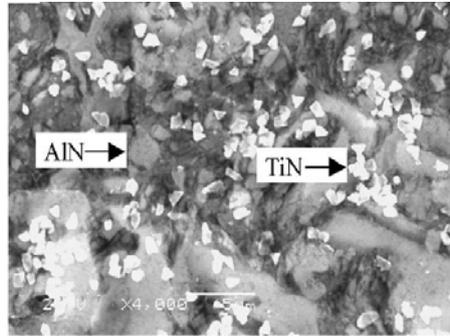
Poiché il sistema è caratterizzato da alluminio puro (e Mg) e da azoto puro, è evidente come le uniche reazioni possibili siano quelle di nitrurazione di alluminio e magnesio. E' però interessante riflettere sull'eventuale presenza dell'ossigeno (che si potrebbe presentare ad esempio utilizzando un gas di bassa purezza). Una valutazione può essere effettuata osservando le variazioni di energia libera relativa alle reazioni di ossidazione a 1173K [4]:



Le reazioni di ossidazione sono maggiormente favorite dal punto di vista termodinamico rispetto alla nitrurazione di alluminio e magnesio, a cui sono associate variazioni di energia rispettivamente di -382.9kJ e -222.7kJ. Per questa ragione, nel caso in cui si vogliano produrre nitruri, è strettamente necessario mantenere un tenore di ossigeno il più basso possibile. Per i ricercatori, comunque, le reazioni chimiche alla base del processo non sono del tutto chiare. Dall'analisi XRD non sono state identificate particelle di  $Mg_3N_2$ , ragion per cui viene esclusa la possibilità che AlN si sia formato per nitrurazione indiretta. In letteratura, oltre alle teorie precedentemente descritte, vengono riportate altre possibili spiegazioni, secondo le quali altri elementi, oltre al magnesio, possono comportarsi da agenti catalitici ed incentivare la formazione di nitruri. Un esempio ne è il silicio, che analogamente al magnesio, agirebbe come precursore per il nitruro di alluminio, formando il composto intermedio  $Si_3N_4$ .

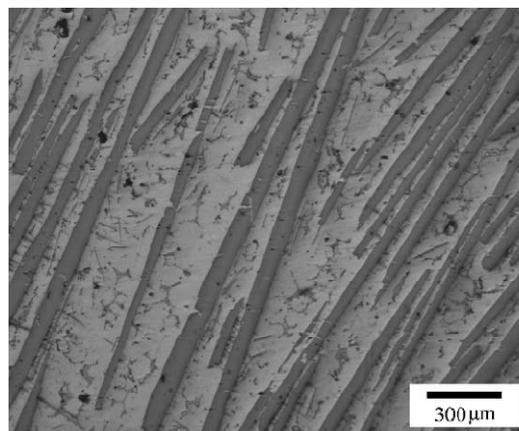
Attraverso l'iniezione di gas è possibile ottenere altre fasi di rinforzo, semplicemente utilizzando una matrice differente. Se tra gli elementi di lega figura anche il titanio, utilizzando anche in questo caso gas contenenti azoto, si può indurre la formazione di nitruri di titanio, TiN. Huashun e Kim [6] hanno realizzato uno studio nel 2004 volto a comprendere la formazione delle fasi di rinforzo in una lega Al-Mg-Ti, trattata con una miscela di azoto ed ammoniaca, in tenori variabili a seconda della prova. Il gas è stato inserito nella lega fusa a 1573K, ossia a 1300°C, per tempi variabili, da 20 a

190 minuti. La microstruttura risulta essere differente all'interno di uno stesso lingotto, a seconda che si analizzi la parte superiore, mediana, o quella inferiore; alcune zone risultano essere povere di particelle ceramiche, a differenza di altre, che ne sono particolarmente ricche, come quella mostrata in Fig. 39.



**Fig. 39: Composito ottenuto a partire da Al-Mg-Ti [6]**

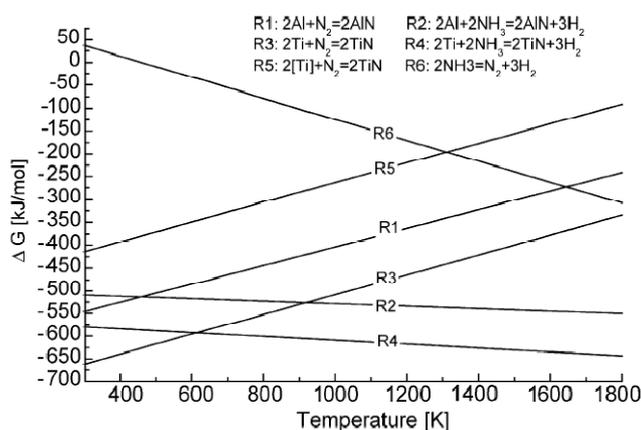
In questa immagine si distinguono chiaramente molte particelle ceramiche, che sono state identificate come AlN (di colore grigio) e TiN (di colore bianco). Nella parte inferiore del lingotti, vengono inoltre individuate numerose particelle aghiformi di  $Al_3Ti$  (Fig. 40).



**Fig. 40: Particelle di  $Al_3Ti$  [6]**

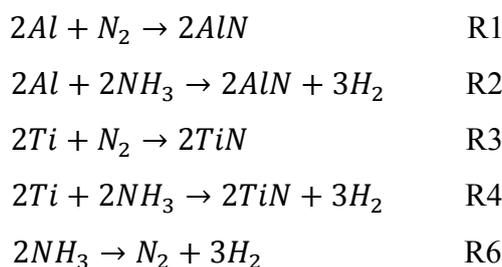
Si tratta di particelle particolarmente grandi, poiché arrivano ad avere una lunghezza di 2 mm, ed una larghezza di 20-50 micron. Tra di esse, sono presenti altre particelle aghiformi, di dimensioni inferiori rispetto alle precedenti. Sono state realizzate anche ulteriori prove di trattamento, con mescolamento meccanico finale, per uniformare la composizione microstrutturale. Inoltre, è stato possibile valutare l'effetto della presenza

del titanio in lega e del contenuto di ammoniaca sulla formazione dei nitrucci di alluminio. Dai risultati ottenuti è emerso che un maggiore contenuto di titanio è favorevole alla formazione dell'AlN, probabilmente a causa del fatto che il titanio presente in lega aumenta la viscosità della materia fusa: ciò causa un aumento del tempo di permanenza delle bolle all'interno del fuso, con conseguente aumento del tempo disponibile allo sviluppo delle reazioni chimiche di nitrurazione. I ricercatori suggeriscono anche che la formazione stessa del nitruro di titanio potrebbe incentivare la formazione di AlN: la nitrurazione del titanio è infatti un processo esotermico, e si può ipotizzare che il calore prodotto innalzi localmente la temperatura del fuso, facilitando la formazione di particelle di AlN. Sperimentalmente viene anche rilevato che la presenza di NH<sub>3</sub> incrementa la probabilità di ottenere AlN: l'ammoniaca infatti risulta essere più reattiva di N<sub>2</sub> nell'alluminio fuso, e gli atomi di azoto prodotti dalla decomposizione della molecola tendono a combinarsi più facilmente rispetto ad N<sub>2</sub> con alluminio e titanio per formare i rispettivi nitrucci. Un ulteriore fattore benefico per la loro formazione è inoltre l'alta temperatura. Dal punto di vista termodinamico, è interessante osservare il grafico (Fig. 41) relativo alle variazioni di energia libera associata a ciascuna reazione:

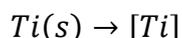


**Fig. 41: Diagramma di Ellingham relativo alle reazioni R1-R6 [6]**

Le reazioni cui si fa riferimento sono le seguenti



Le linee relative alle equazioni R2 ed R4 sono il risultato della combinazione delle reazioni di decomposizione dell'ammoniaca (R6) e rispettivamente di R1 ed R3. Il fatto che l'ammoniaca sia più reattiva dell'azoto è riscontrabile graficamente, in quanto la linea R2 risulta essere più bassa rispetto la R1 in corrispondenza di un ampio range di temperature (pertanto termodinamicamente favorita, essendo la variazione di energia libera negativa e maggiore in modulo). Inoltre, si può osservare come il titanio tenda a nitrurarsi più facilmente dell'alluminio, poiché le linee relative alla nitrurazione del titanio (R3, R4) risultano traslate verso il basso rispetto alle analoghe reazioni con l'alluminio (R1, R2). C'è da dire però che il titanio presente in lega non si trova allo stato standard; può presentarsi in soluzione, oppure sottoforma di composto (ad esempio nell' $\text{Al}_3\text{Ti}$ ), a seconda della sua concentrazione e della temperatura. La condizione reale è pertanto abbastanza distante da quella teorica. Per individuare la linea relativa alla nitrurazione del titanio in soluzione (si consideri la frazione ponderale di 1%, molto vicina alla condizione sperimentale) è quindi necessario combinare il contributo alla variazione di energia dato dal passaggio da titanio puro a titanio in soluzione

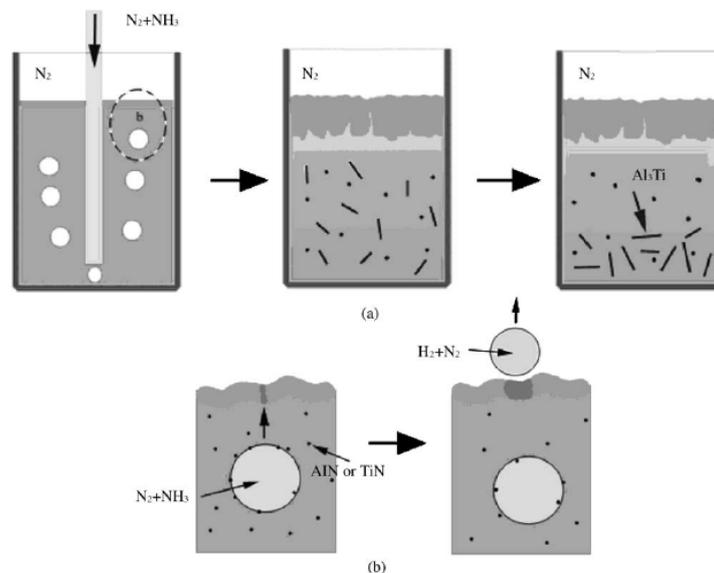


$$\Delta G = -97116 - 13.624T$$

Considerando ciò, la nitrurazione del titanio può essere inserita nel grafico come combinazione di



e di R6 (da cui proviene  $\text{N}_2$ ). In ultima analisi, la nitrurazione del titanio in soluzione (R5) risulta essere termodinamicamente sfavorita rispetto all'analogia reazione dell'alluminio. Tale risultato viene rilevato dagli autori come in accordo ai risultati sperimentali: il quantitativo di AlN individuato nei campioni è risultato infatti molto più alto di quello relativo al TiN. Per quanto riguarda i meccanismi di formazione, in generale si ritiene poco probabile l'avvenire della nitrurazione indiretta. La formazione di un sottile film di AlN superficiale (causato dalla presenza di atmosfera di azoto), renderebbe improbabile la precipitazione dei nitruri di magnesio all'interno del fuso, a causa soprattutto della tensione superficiale dell'alluminio fuso e delle dimensioni finissime del  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  in fase gassosa. Viene quindi proposto un differente schema evolutivo per l'AlN (Fig. 42):



**Fig. 42: Schema alternativo proposto per la formazione dell'AlN [6]**

Il sottile strato di AlN che si forma in superficie è caratterizzato dall'essere poroso, a causa dei vapori di magnesio che provengono dal fuso. Grazie all'iniezione del gas ( $N_2$  e  $NH_3$ ), avvengono reazioni di nitrurazione diretta di alluminio e titanio all'interfaccia tra bolle gassose e fuso. Le particelle, appena formate, vengono trasportate verso l'alto dalle bolle; alcune di esse vengono inglobate dal fuso, altre possono essere inglobate dalle bolle stesse. Man mano che le bolle salgono, si uniscono le une alle altre ed aumentano le loro dimensioni; vi è inoltre la possibilità che sulla loro superficie si formino altre particelle. Esse vanno ad accrescere dimensionalmente quelle già formatesi durante il percorso della bolla. Infine, le bolle raggiungono la superficie del bagno, in corrispondenza della quale il gas viene liberato e le particelle vengono rilasciate: ecco spiegata l'alta concentrazione di ceramici nello strato superiore dei lingotti. Durante il raffreddamento della lega si ha la formazione di  $Al_3Ti$ , che a causa dell'elevata densità precipita sul fondo (così come provato sperimentalmente). Il magnesio avrebbe secondo gli autori un effetto benefico, in quanto catturerebbe l'ossigeno presente, in modo tale da incentivare la reazione di nitrurazione di alluminio e titanio, sfavorendo la loro ossidazione. Poiché la quantità di AlN e TiN prodotta dipende soprattutto dall'area d'interfaccia gas-fuso e dal tempo disponibile allo sviluppo delle reazioni chimiche, è necessario avere bolle più piccole possibile (ad esempio tramite opportuna miscelazione) in modo da incrementare la superficie di contatto e di rallentarne il moto verticale verso

la superficie. Anche l'aggiunta di elementi in lega, causando l'aumento della viscosità, potrebbe aumentare secondo i ricercatori il tempo di permanenza delle bolle nel fuso.

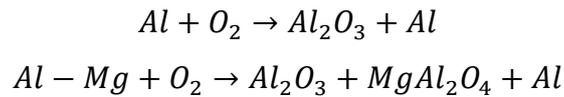
#### 4.2.2 *Produzione di TiC*

I processi *in situ*, come detto in precedenza, possono essere messi in opera in innumerevoli varianti: ad esempio, vi sono i cosiddetti metodi di reazione solido-gas-liquido. È attraverso questo tipo di tecnica che Koczak e Kumat [1] sono riusciti ad ottenere una dispersione di TiC in una matrice di alluminio, attraverso l'insufflaggio di una miscela di argon e metano (portatore di carbonio). La molecola di CH<sub>4</sub> si decompone e rilascia carbonio, che in seguito va a formare carburi di titanio con i relativi atomi presenti in lega. Una volta inserito il carbonio all'interno del fuso, esso va a generare particelle solide allo stato amorfo di circa 50 nm, e la reazione di formazione del TiC può essere completata sia allo stato liquido che allo stato solido. Si è osservato che il processo avviene per stadi: allo stato liquido, ad esempio, la prima fase che si forma è la Al<sub>3</sub>Ti o Al-TiC, cui fa seguito l'evoluzione in TiC, carburo più stabile delle fasi precedenti.

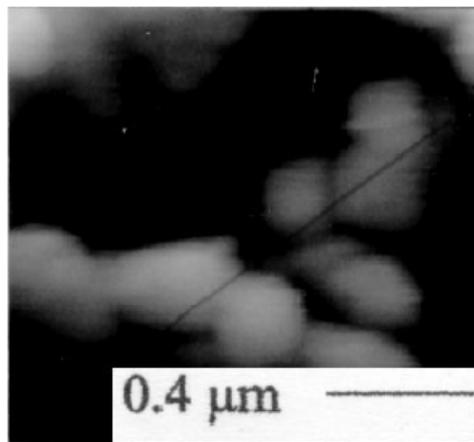
#### 4.2.3 *Produzione di allumina*

Oltre a carburi e nitruri, attraverso il *gas bubbling* è possibile indurre la formazione di ossidi. In particolare, utilizzando alluminio come matrice del composito, attraverso l'uso di fasi gassose contenenti ossigeno si può indurre la nucleazione di ossidi di alluminio e magnesio. In letteratura è presente uno studio a riguardo, realizzato da Gao e Zhong [7], che hanno ottenuto la formazione di dispersoidi di allumina ed ossido di magnesio all'interno di alluminio puro e nella lega Al-1wt%Mg. In particolare, sono

state indotte le seguenti reazioni:

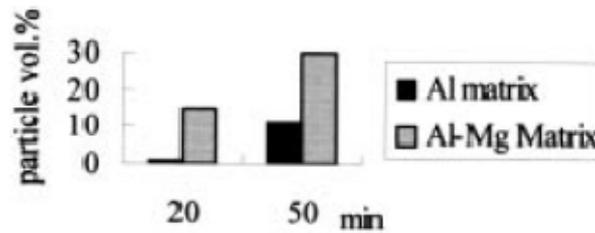


La fase gassosa utilizzata in questo caso è l'ossigeno, anche se non ne viene indicato il grado di purezza. Le matrici sono state mantenute in temperatura, a 750÷820°C per 20÷120 minuti, a seconda della prova. La fusione è avvenuta in aria. L'ossigeno è stato introdotto all'interno del fuso con portate variabili tra 0.08 e 0.16 m<sup>3</sup>/h, in base alla viscosità del metallo liquido. L'impianto sperimentale ha previsto anche un sistema di miscelazione tramite palette. Le bolle, una volta formatesi, vengono ricoperte da un sottilissimo strato di allumina; tale film, costituito da singole particelle di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> viene distrutto dall'azione di agitazione meccanica, mandando in dispersione l'allumina appena formata. Nel caso specifico di insufflaggio d'ossigeno a 700°C per 20 minuti, si evidenzia la presenza di particelle caratterizzate da una dimensione variabile tra 0.1 e 0.4 micron (Fig. 43).



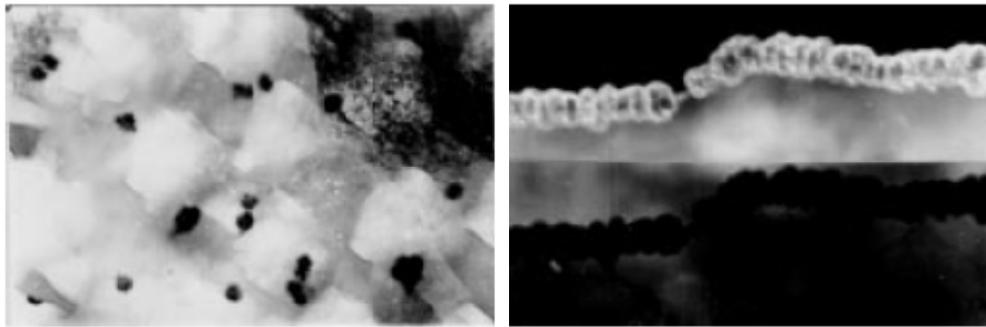
**Fig. 43: Particelle di allumina prodotte nel caso di insufflaggio di ossigeno a 700°C per 20 minuti [7]**

Nei campioni realizzati con matrice Al-Mg, viene riscontrata la presenza di un ulteriore ossido, caratterizzato dalla stechiometria MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Complessivamente, la quantità di particelle formatesi risulta superiore nel caso della lega di alluminio e magnesio; in particolare, maggiore è il tempo di trattamento, maggiore è la quantità di dispersoidi prodotti (Fig. 44).



**Fig. 44:** Frazione volumetrica delle particelle prodotte, al variare della composizione della matrice e del tempo di trattamento [7]

La variabile tempo, oltre a variare la quantità di rinforzo prodotto, influenza anche le sue dimensioni: viene fatto notare infatti che le particelle di allumina risultano tanto più grandi quanto più lunga è la permanenza all'interno della matrice fusa della fase gassosa. Per quanto riguarda la dispersione delle particelle, le più fini vengono rilevate principalmente all'interno dei grani, mentre le più grossolane sono presenti in corrispondenza del bordo grano (Fig. 45).



**Fig. 45:** Immagini TEM delle nano-particelle di allumina prodotte disperse all'interno dei grani (sin, 21000X) e in corrispondenza del bordo grano (dx, 27000X) [7]

Non avendo individuato bolle o seconde fasi sulla superficie dei dispersoidi, si può affermare che sia stata ottenuta una buona bagnabilità tra rinforzo e matrice.

L'attività sperimentale *in situ* affrontata nella presente attività di tesi, è volta all'implementazione di un processo analogo, che presenta però l'importante differenza di impiegare come fase gassosa aria secca, costituita dunque da azoto ed ossigeno. Nel Capitolo 6 verranno dati tutti i dettagli a riguardo.

#### 4.2.4 Il processo DIMOX

Anche se non rientra tra le tecniche di iniezione di gas, vale la pena parlare del processo DIMOX. Si tratta di un'ulteriore tecnologia *in situ*, che consente di ottenere a partire da una matrice di alluminio un composito la cui fase di rinforzo è costituita da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Questo processo realizza l'ossidazione diretta del fuso (in inglese "*direct metal oxidation*" da cui l'acronimo DIMOX) attraverso l'esposizione di una lega di alluminio ad atmosfera ossidante. Questo tipo di tecnica non può essere applicata al metallo puro, perché in questo caso si formerebbe uno strato di ossido superficiale protettivo, che impedirebbe la reazione del fuso sottostante. Il comportamento ad ossidazione dell'alluminio cambia però radicalmente quando in lega sono presenti altri elementi, soprattutto volatili, come magnesio, zinco e litio. Ad opportune temperature, tipicamente molto elevate, sfruttando questi elementi è possibile ottenere una struttura interconnessa di allumina ed alluminio. Gli elementi aggiuntivi sopra indicati modificano la bagnabilità della lega ed incentivano la formazione di un ossido non protettivo sulla superficie del fuso. Oltre alla composizione chimica della lega, i tassi di crescita di ossido dipendono anche da altri parametri quali la temperatura, il tempo e la pressione parziale d'ossigeno. Per quanto riguarda la temperatura, è interessante notare che temperature inferiori ai  $950^\circ\text{C}$  inducono la conversione selettiva del magnesio in  $\text{MgO}$  oppure nel composto  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Oltre i  $1400^\circ\text{C}$  invece, si ottiene un materiale poroso, e ciò deve essere accuratamente evitato. Pertanto, le temperature tipicamente impiegate per il processo DIMOX possono variare tra i  $1000 - 1350^\circ\text{C}$ , in presenza di aggiunte di magnesio. Tali valori sono comunque sempre relativi agli elementi presenti in lega e alla loro concentrazione. La pressione parziale dell'ossigeno, invece, è abbastanza importante ad esempio nelle leghe  $\text{Al-Si-Mg}$ , mentre secondo alcune ricerche sarebbe praticamente ininfluenza su leghe complesse. La lega di alluminio, come detto precedentemente, una volta fusa viene sottoposta ad atmosfera ossidante (Fig. 46); se la temperatura è sufficientemente elevata, si ha la formazione di uno strato superficiale non protettivo di  $\text{MgO}$ , caratterizzato da una colorazione grigia opaca. A causa dell'espansione

volumetrica del materiale sottostante e ai relativi stress indotti, tale strato è soggetto a microfratture. Allo stesso tempo, sotto questo strato, si ha la reazione tra l'ossido e l'alluminio, con la conseguente formazione di  $MgAl_2O_4$ . Esso è caratterizzato da una struttura porosa e dalla presenza di micro-canali, che con il procedere dell'ossidazione tendono ad ingrandirsi. Successivamente, il metallo liquido sottostante sale all'interno di questi canali, ed emerge sotto forma di piccoli noduli sullo strato di ossido di magnesio. Si pensa che tale elemento modifichi le caratteristiche di bagnabilità della lega, e pertanto incentivi la fase appena descritta. La superficie dei noduli, a contatto con l'atmosfera ossidante, si ossida a sua volta, dando luogo ad un ulteriore strato di  $MgO - MgAl_2O_4$ . Il fuso assume in superficie una tipica morfologia a cavolfiore, in cui numerose colonie di noduli possono coalescere e sviluppare così un fronte planare di crescita dello strato di ossido. Il passo successivo del processo è la trasformazione del  $MgAl_2O_4$  in allumina: affinché si realizzi tale fase, si è capito che il tenore di magnesio è particolarmente critico. È stato stimato infatti che il processo di nucleazione dell'allumina comincia ad essere efficace nel momento in cui la concentrazione del magnesio scende sotto la soglia del 0.3wt% [1,2].

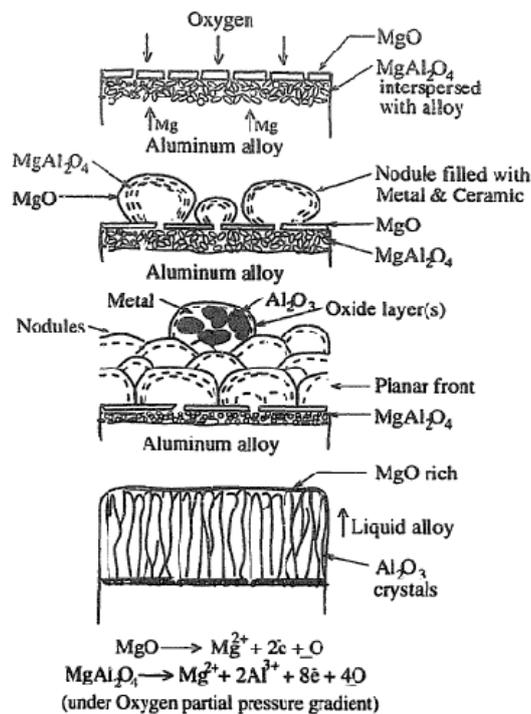
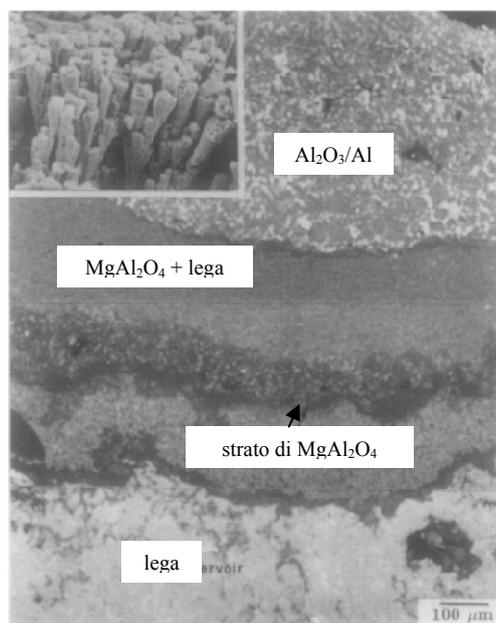


Fig. 46: Fasi del processo DIMOX [1]

L' $\text{Al}_2\text{O}_3$  che si sviluppa in questa fase risulta di fatto interconnessa tridimensionalmente (Fig. 47) e si sviluppa per diverse decine di micron, essendo alimentata dall'alluminio proveniente dalla lega fusa e dall'ossigeno. A causa della formazione di allumina, si genera un gradiente nella concentrazione dell'ossigeno tra i vari strati, e ciò induce la dissociazione dei sottostanti  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{MgO}$  in ioni: il  $\text{Mg}^{2+}$  migra verso la superficie andando ad alimentare lo strato di ossido non protettivo,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{O}^{2-}$  contribuiscono invece alla crescita di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Una evoluzione tutto sommato simile è stata riscontrata anche nelle leghe Al-Zn e Al-Mg-Zn [1].



**Fig. 47: Sezione dei vari strati generati dal processo DIMOX, particolare relativo alla struttura 3D dell'allumina [2]**

Si può quindi intuire, dopo questa breve trattazione sui processi di insufflaggio di gas, che si tratta di tecniche attualmente in fase di studio, i cui meccanismi di funzionamento sono tutt'altro che scontati. Le evidenze sperimentali possono essere interpretate e spiegate in modi diversi da vari ricercatori. Inoltre, sono anche comprensibili le ragioni per le quali la ricerca metallurgica attuale mira alla comprensione di tali meccanismi: una conoscenza approfondita dei parametri e della loro influenza sul processo consentirebbe infatti di ottimizzare la tecnica e di ottenere risultati prestazionali sempre migliori.

## *Bibliografia - Capitolo 4*

- [1] B.S.S. Daniel, V.S.R. Murthy, G.S. Murthy, “Metal – ceramic composites via *in situ* methods”, *Journal of Materials Processing Technology* 68 (1997) 132-155
- [2] B.S.S. Daniel, V.S.R. Murthy, “Directed melt oxidation and nitridation of aluminium alloys: a comparison”, *Materials and Design*, Volume 16 Number 3, 1995
- [3] C. Cui, Y. Shen, F. Meng, S. Kang, “Review on Fabrication Methods of *in situ* Metal Matrix Composites”, *Journal of Mat. Sci. Technol.* Vol.16, N° 6, 2000
- [4] S.S.S. Kumari, U.T.S. Pillai, B.C. Pai, “Synthesis and characterization of *in situ* Al-AlN composite by nitrogen gas bubbling method”, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 2503-2509
- [5] Q. Hou, R. Mutharasan, M. Koczak, “Feasibility of aluminium nitride formation in aluminum alloys”, *Materials Science and Engineering A*195 (1995) 121-129
- [6] Y. Huashun, J.D. Kim, S.B. Kang, “The formation of AlN and TiN particles during nitrogen bearing gas injection into Al-Mg-Ti melt”, *Materials Science and Engineering A* 386 (2004) 318-325
- [7] Y. Ji, X. Gao, and T. Zhong, “Formation and Microstructure of an *In situ* Aluminum Composite by Oxygen Spray Technique”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1999, vol.8:168-170



## *Capitolo 5*

### *Trattamento ad ultrasuoni*

---

#### *5.1 Introduzione*

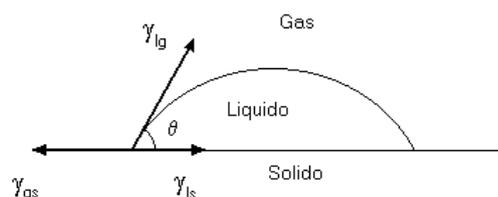
La principale problematica che deve essere affrontata nella produzione di un composito *ex situ* riguarda l'inserimento delle particelle di rinforzo all'interno della matrice, la cui riuscita può compromettere le caratteristiche meccaniche del materiale prodotto: solo attraverso una efficiente distribuzione delle particelle di rinforzo e tramite una buona adesione con la matrice, è possibile sfruttare le potenzialità dei compositi a matrice metallica. Tra le soluzioni attualmente impiegate per la risoluzione di questa problematica, è di grande interesse l'applicazione di trattamenti ultrasonici. La difficoltà intrinseca associata alla distribuzione delle particelle nella matrice risulta ancora più rilevante nel caso in cui il rinforzo sia di dimensione nanometrica. Nel presente capitolo verranno evidenziate le ragioni per cui è così importante ottenere una buona dispersione della fase di rinforzo e verranno esposti i meccanismi di funzionamento del trattamento ad ultrasuoni, mettendo in luce le principali potenzialità della tecnica. Inoltre, verranno analizzati alcuni casi applicativi presenti in letteratura, mirati alla comprensione dell'importanza dei parametri fondamentali del processo e della loro influenza sulla buona riuscita del trattamento stesso.

## 5.2 *La bagnabilità delle particelle*

Ciò che si vuole ottenere all'interfaccia tra matrice e rinforzo ceramico può essere riassunto nei punti seguenti [9]:

1. un contatto efficiente tra matrice e particella di rinforzo, che richiede una soddisfacente bagnabilità della particella da parte del metallo fuso;
2. una ridotta reattività chimica, in modo tale che il rinforzo non venga degradato, né siano presenti prodotti di reazioni chimiche non desiderati.

La bagnabilità di un solido rispetto ad un liquido può essere definita come la capacità che ha il liquido nel distribuirsi sulla superficie del solido, e rappresenta una misura dell'efficienza di contatto che vi è tra liquido e solido [9]. Essa può essere descritta dall'angolo di contatto che si genera nel momento in cui una goccia di liquido resta in quiete su di una superficie solida (Fig. 48).



**Fig. 48: Schematizzazione di una goccia di liquido in quiete su superficie solida,  $\theta$  è l'angolo di contatto [13]**

Quando liquido e solido vengono in contatto, a causa delle interazioni tra le differenti fasi, viene a stabilirsi una tensione interfacciale definita come l'energia addizionale per unità di area dovuta alla formazione di un'interfaccia solido/liquido e (supponendo anche la presenza di un gas) solido/gas. Il profilo di una porzione di liquido posta su di una superficie solida formerà con essa un angolo  $\vartheta$  che sarà maggiore o minore di  $90^\circ$  a

seconda che prevalga la risultante delle forze di coesione, oppure la risultante delle forze di adesione. Se indichiamo con  $S_{LG}$ ,  $S_{SL}$  e  $S_{SG}$  rispettivamente le superfici di separazione liquido/gas, solido/liquido e solido/gas, e indicando con  $\gamma_{LG}$ ,  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SG}$  le loro energie libere, l'energia libera totale sarà data da:

$$E = \gamma_{LG} \cdot S_{LG} + \gamma_{SL} \cdot S_{SL} + \gamma_{SG} \cdot S_{SG}$$

Il liquido si disporrà in modo tale da minimizzare l'energia libera totale delle superfici, e l'angolo di contatto che ne consegue è modellato con la seguente relazione all'equilibrio approssimata, chiamata anche equazione di Young:

$$\gamma_{LG} \cos\vartheta \cong \gamma_{SG} - \gamma_{SL}$$

Il lavoro di adesione è esprimibile attraverso la relazione seguente:

$$W_a = \gamma_{LG} + \gamma_{SG} - \gamma_{SL}$$

da cui

$$W_a = \gamma_{LG}(1 + \cos\vartheta)$$

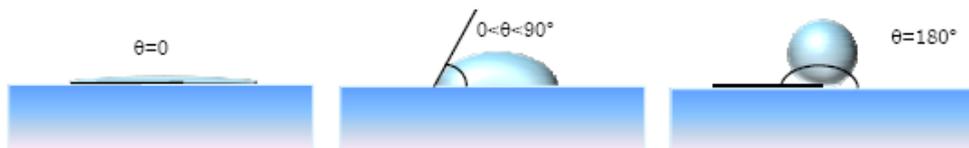
ciò significa che la forza di legame tra liquido e solido può essere espressa in termini di angolo di contatto e di tensione di superficie del liquido.

La bagnabilità viene quindi descritta dall'angolo  $\vartheta$  nel seguente modo (Fig. 49):

$\vartheta = 0 \rightarrow$  bagnabilità perfetta

$\vartheta = 180 \rightarrow$  assenza di bagnabilità

$0 < \vartheta < 180 \rightarrow$  bagnabilità parziale



**Fig. 49: Angoli di contatto nei casi di bagnabilità perfetta, parziale e assenza di bagnabilità [14]**

La misura sperimentale dell'angolo di bagnabilità è qualcosa di particolarmente complicato, soprattutto a causa dell'influenza di tantissime variabili in gioco, che a volte possono essere controllate solamente con molta difficoltà [9]. In letteratura, infatti, si possono trovare dati molto discordanti, probabilmente generati da errori durante la valutazione sperimentale.

La bagnabilità delle particelle inserite all'interno di una lega allo stato fuso può essere ridotta da vari fattori: è il caso dei film di ossido che spesso sono presenti sulla superficie di un metallo fuso. Lo strato di ossido di fatto crea resistenza alla penetrazione della particella ceramica all'interno del metallo; ciò avviene soprattutto quando le particelle vengono aggiunte al bagno dal lato superiore del crogiolo. In questo modo, infatti, si trovano subito faccia a faccia con la barriera di ossido che si crea tra metallo ed atmosfera. L'alluminio in particolare, presenta un'elevata affinità nei confronti dell'ossigeno. A 400°C, ad esempio, dopo 4 ore di permanenza in atmosfera, si forma uno strato di ossido dello spessore di 50 nm [9]. È stato osservato sperimentalmente che sotto i 900°C la bagnabilità di eventuali particelle risulta praticamente nulla, a causa della presenza dello strato di ossido superficiale. Di fatto, esso impedisce il contatto diretto tra alluminio sottostante e particelle. Per quanto riguarda le particelle ceramiche, è stato osservato in letteratura che esse sono solitamente ricoperte da strati gassosi, e che probabilmente tali film sono la causa principale della loro scarsa bagnabilità: in sostanza, il gas impedisce il contatto diretto tra particella e metallo; inoltre, se la fase di rinforzo è inserita in grande quantità e supera una soglia critica, il gas che le circonda potrebbe formare una sorta di rete, che comporta una vera e propria repulsione delle particelle da parte della lega. È quindi importante che il film di gas venga rimosso tramite opportune tecniche prima dell'inserimento nel fuso [9].

In Tabella 4 vengono riportati alcuni valori di angoli di contatto in funzione della temperatura e della natura della particella, considerando una matrice di alluminio. Da notare che al variare delle condizioni sperimentali a pari temperatura si potrebbero ottenere risultati differenti.

<i>Ceramico</i>	<i>T [°C]</i>	<i>θ [°]</i>
<b>SiC</b>	900	150
	1100	42
<b>B<sub>4</sub>C</b>	900	135
	1100	120
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	900	90
	1100	70

**Tabella 4: Valori sperimentali dell'angolo di contatto al variare della temperatura [9]**

Si può notare che in generale, più la temperatura dell'alluminio è elevata, minore è l'angolo di contatto, e dunque maggiore sarà la bagnabilità del rinforzo. Più le dimensioni delle particelle sono piccole, più difficilmente esse saranno inglobate all'interno del fuso: questo fenomeno è dovuto all'aumento dell'energia richiesta alla superficie del metallo per potersi deformare con un raggio di curvatura molto piccolo. Oltre a questa problematica, le particelle di piccole dimensioni sono anche più difficili da disperdere, a causa della loro elevata area specifica.

Al fine di aumentare la bagnabilità, è possibile utilizzare diverse tecniche, mirate all'incremento dell'energia superficiale del solido ed alla diminuzione dell'energia di interfaccia tra solido e liquido (e quindi tra matrice e particella). Le principali metodologie impiegate attualmente sono le seguenti [9]:

1. aggiunta di elementi in lega: alcuni esempi ne sono il magnesio, il calcio, il titanio e lo zirconio. Essi hanno lo scopo di ridurre la tensione superficiale della matrice di alluminio, o di indurre l'aumento di bagnabilità attraverso la reattività chimica. Il magnesio, ad esempio, risulta essere ottimo per disperdere allumina all'interno dell'alluminio. Esso, infatti, è caratterizzato da una minor tensione superficiale rispetto l'alluminio, ragione per cui la tensione superficiale della lega nel suo complesso diminuisce notevolmente. Alcuni studi hanno dimostrato che la quantità ottimale di Mg da inserire in lega per ottenere la miglior distribuzione di SiC in una A356 mescolata meccanicamente è 1 wt%. Il magnesio agisce anche come spazzino nei confronti dell'ossigeno: esso infatti reagisce con tale elemento presente sulla superficie delle particelle riducendo così

lo strato di gas superficiale. La conseguenza diretta è l'aumento di bagnabilità e la riduzione della tendenza all'aggregazione delle particelle. L'aggiunta di Mg è comunque da praticare con attenzione, poiché una quantità eccessiva di questo elemento può portare alla formazione di fasi bassofondenti (con una  $T_m$  di circa 450°C) che causano il degrado delle proprietà meccaniche del materiale [9].

2. rivestimento delle particelle ceramiche: i primi tentativi svolti sono stati mirati al rivestimento delle particelle tramite metallo (metallizzazione delle particelle). Tale scelta è motivata dal fatto che i metalli liquidi quasi sempre riescono a bagnare metalli solidi. La deposizione del metallo può avvenire attraverso varie tecniche quali ad esempio CVD (*Chemical Vapour Deposition*), PVD (*Plasma Vapour Deposition*), e plasma spray. I metalli principalmente impiegati come rivestimenti sono nickel e rame, ma sono stati utilizzati anche argento e cromo. Tipicamente, nel caso di compositi a matrice di alluminio il rivestimento maggiormente impiegato è il nickel [9].
  
3. trattamento delle particelle ceramiche: un tipico trattamento applicabile alle particelle è il riscaldamento. Diversi studi in letteratura ne dimostrano l'efficacia. Ad esempio, riscaldare il SiC a 900°C consente di rimuovere dalla superficie le impurità, i film di gas, e induce la modifica della composizione chimica superficiale della particella grazie alla formazione di ossidi. L'azione di questo strato di ossido è profondamente differente da quella svolta dagli ossidi formati sulla superficie del fuso, poiché hanno la capacità di incrementare la bagnabilità delle particelle. Lo strato di ossido di silicio che si sviluppa naturalmente sulle particelle pare possa agire come protezione del SiC sottostante dall'attacco dell'alluminio (che porta alla formazione di fasi quali  $Al_4C_3$ ), ed inoltre aumenterebbe la bagnabilità della particella grazie alla reazione che avviene tra alluminio fuso ed ossido. I benefici del pre-riscaldamento non riguardano solo il SiC, ma anche l'allumina, di cui in letteratura si riportano alcuni casi di studio in leghe Al-Mg [9].

Alcune ricerche hanno inoltre rivelato che l'aggiunta di particelle all'interno del metallo completamente fuso sia più difficoltosa rispetto al caso dell'aggiunta in semi-solido; ciò è stato riportato sia nel caso di leghe Al-Si che in leghe Al-Mg [9]. Recentemente, come si è detto in precedenza, si è cominciato ad utilizzare gli ultrasuoni per incrementare la bagnabilità delle particelle, ottenendo di fatto una variazione dell'angolo di contatto  $\theta$ . È importante dire che l'angolo  $\theta$  è variabile nel tempo; ad esempio, nel caso del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}$ , esso è caratterizzato da un andamento temporale non lineare. È questo il motivo per cui bisogna prestare particolare attenzione nell'applicazione del trattamento ultrasonico: effettuarlo infatti per un tempo non sufficiente significherebbe non ottimizzare l'efficacia dell'azione dispersiva delle onde.

### 5.3 *Ultrasuoni: principi di funzionamento*

#### 5.3.1 *Generalità del trattamento*

L'utilizzo degli ultrasuoni è presente in molti ambiti industriali: dalla saldatura dei materiali termoplastici alla lavorazione meccanica dei metalli, fino alla pulizia di componenti, solo per citarne alcuni esempi. In metallurgia questo tipo di trattamento svolge tipicamente due ruoli: una prima possibile applicazione, già ampiamente studiata ed utilizzata, è mirata al degasaggio del metallo fuso. Il trattamento consente infatti di ridurre la quantità di gas presente in lega e di conseguenza anche la concentrazione di porosità. Ora, con lo svilupparsi dei nano-compositi, è emersa la necessità di trovare una soluzione al problema della scarsa miscibilità delle particelle nanometriche ed alla loro tendenza di aggregarsi in *cluster*. Il trattamento ultrasonico si è rivelato particolarmente adatto a questo scopo, e molti ricercatori si sono interrogati sull'effetto dei principali parametri in gioco. Cerchiamo di capire ora in modo più approfondito i meccanismi che

intervengono nel momento in cui un metallo fuso venga sottoposto a trattamento ultrasonico.

### 5.3.2 *Applicazione di ultrasuoni al metallo fuso: effetti principali*

Anche se il fenomeno è ancora oggetto di dibattito e non è perfettamente chiaro nei suoi dettagli, si ritiene che la chiave del successo del trattamento risieda nella cavitazione che avviene nel momento in cui la lega fusa viene trattata con le onde ultrasoniche. Esse sono in grado di indurre all'interno del fluido cui sono applicate delle notevoli variazioni di pressione locale, i cui valori minimi e massimi possono essere espressi tramite le seguenti relazioni:

$$p_{max} = p_0 + \sqrt{2\rho cI} \text{ Pa}$$

$$p_{min} = p_0 - \sqrt{2\rho cI} \text{ Pa}$$

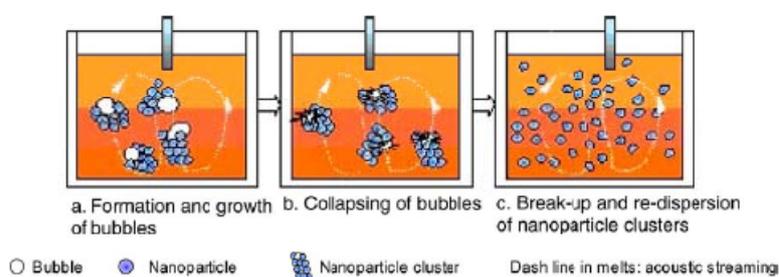
in cui  $p_0$  è la pressione atmosferica espressa in Pascal; la densità  $\rho$  viene espressa in  $\text{kg/m}^3$ ,  $c$  la velocità delle onde sonore all'interno del materiale fuso, e  $I$  rappresenta l'intensità acustica, indicata in  $\text{W/m}^2$ . L'applicazione di energia ultrasonica risulta quindi in variazioni istantanee di pressione, che oscilla localmente dal valore minimo a quello massimo.

La bassa pressione induce la formazione di piccolissime bolle, che collassano al ciclo successivo, quando la pressione torna ad aumentare. Il collasso delle bolle genera micro "hot spots" all'interno del bagno, che possono produrre in lega temperature e pressioni elevatissime, dell'ordine di  $5000^\circ\text{C}$  e diverse migliaia di atmosfere, con velocità di raffreddamento e riscaldamento che superano i  $1000\text{K/s}$ . È in questo frangente che vengono prodotte le onde di shock, in grado di frammentare grani e dendriti, che possono indurre inoltre la nucleazione dei grani stessi. Affinché si sviluppino i fenomeni cavitativi di cui si è parlato, nel caso dei metalli fusi è necessaria in genere un'intensità acustica di almeno  $80\text{W/cm}^2$ . Si tratta di un requisito fondamentale per garantire l'efficienza del trattamento.

I fenomeni che intervengono a seguito del trattamento ultrasonico sono principalmente i seguenti [1,4,7]:

1. *Degasaggio*: le piccolissime bolle che vengono generate dall'abbassarsi della pressione e che poi collassano, possono agire come nuclei per la formazione di bolle di idrogeno. Tali bolle possono essere trasportate all'interno del fuso fino a raggiungerne la superficie, con successiva loro eliminazione. Più l'intensità acustica è alta, minori sono le pressioni che vengono raggiunte, e più efficiente sarà la rimozione di H<sub>2</sub>.
2. *Nucleazione eterogenea dei grani*: la temperatura di liquidus della lega è strettamente correlata alla pressione, poiché essa aumenta all'aumentare della pressione. Se le onde ultrasoniche vengono applicate ad una lega prossima alla sua temperatura di liquidus, a causa delle differenti pressioni presenti al suo interno, potranno esserci zone sovra-riscaldate, mentre altre saranno sotto-raffreddate, ragion per cui è possibile la formazione di molti nuclei di solidificazione. Inoltre, il trattamento ultrasonico può avere effetti anche su eventuali affinatori di grano già presenti in lega, che risultano più efficaci in presenza di un certo grado di sottoraffreddamento. Tuttavia, vi sono anche altri meccanismi riportati in letteratura [1], come ad esempio l'effetto indotto dalla cavitazione sulla bagnabilità delle particelle solide pre-esistenti in lega o che si formano durante la solidificazione: l'azione della pressione pulsante secondo alcuni autori dovrebbe infatti aumentarne la bagnabilità da parte del metallo fuso, incrementando di conseguenza la capacità delle particelle stesse ad agire come elementi nucleanti. Un ulteriore meccanismo, infine, coinvolge l'espansione adiabatica del gas che si trova all'interno della bolla da cavitazione, che indurrebbe un sottoraffreddamento all'interfaccia tra bolla e liquido, con conseguente nucleazione di grani in corrispondenza della superficie della bolla. Al suo collasso, avverrebbe poi la dispersione dei nuclei appena formati, contribuendo quindi all'incremento del numero dei grani cristallini.

3. *Frammentazione delle dendriti*: le onde di shock causate dal collasso delle bolle di cavitazione possono rompere la struttura dendritica già solidificata, inducendo così una microstruttura più fine ed omogeneamente distribuita.
4. *Distruzione dei cluster*: l'energia che si sviluppa all'interno del metallo fuso è in grado di distruggere i *cluster* di particelle presenti in lega; tra le singole nano-particelle, infatti, può trovarsi una piccola quantità di aria intrappolata, che può agire come nucleo per la cavitazione (Fig. 50).

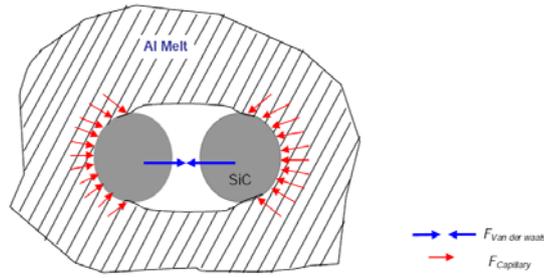


**Fig. 50: Distruzione dei *cluster* indotto dal trattamento ultrasonico [8]**

Questo particolare effetto, molto interessante nello studio dei materiali composti a matrice metallica, verrà approfondito nei successivi paragrafi.

#### 5.4 *Gli ultrasuoni e la disgregazione dei cluster*

È possibile studiare il fenomeno di rottura dei *cluster* tramite un modello semplificato [4]: si considerino a questo scopo due nano-particelle intrappolate all'interno della matrice fusa (Fig. 51). Vi sono principalmente due forze che mantengono unite le due particelle: la forza di Van der Waals e la forza di capillarità applicata tramite la tensione superficiale del fluido. Per effettuare uno studio conservativo, è possibile stimare separatamente il massimo di queste due forze per poi sommarne i contributi. In questo modo si calcola la massima pressione richiesta per poter separare, e quindi disperdere, due particelle.

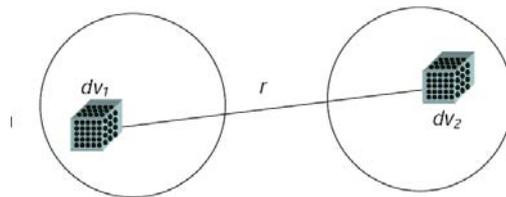


**Fig. 51: Forze agenti su due nano-particelle immerse nella matrice fusa [4]**

Per calcolare il contributo della forza di Van der Waals è necessario calcolare prima il potenziale che lega le due particelle utilizzando il modello di Lennard-Jones [4]:

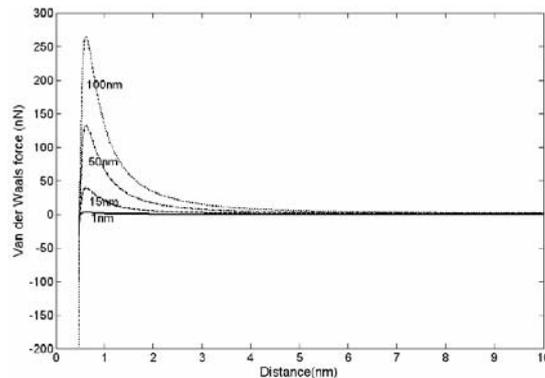
$$P = \int_{V_1} dV_1 \int_{V_2} q^2 V(r) dV_2$$

in cui i differenziali di volume si riferiscono a ciascuna delle due particelle,  $r$  è la distanza tra i due volumetti (Fig. 52),  $q$  è la densità di molecole nelle particelle e  $V(r)$  il potenziale inter-molecolare di Lennard Jones.



**Fig. 52: Schematizzazione delle due particelle e dei relativi differenziali [4]**

L'equazione precedente può essere integrata numericamente e la forza può essere ricavata come derivata del potenziale. In Fig. 53 è possibile osservare come varia la forza, espressa in nN, in funzione del diametro delle particelle e della distanza che le separa (entrambi espressi in nm).

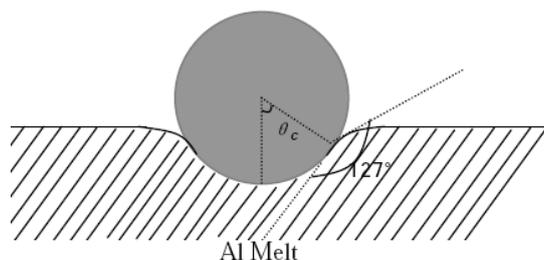


**Fig. 53: Forza di Van der Waals [nN] tra due nano-particelle di SiC al variare della loro distanza [nm], [4]**

A questo punto è necessario calcolare il contributo alla forza dato dalla capillarità. A causa della scarsissima bagnabilità, il metallo fuso tende ad espellere la particella, con una forza che può essere calcolata attraverso la seguente espressione:

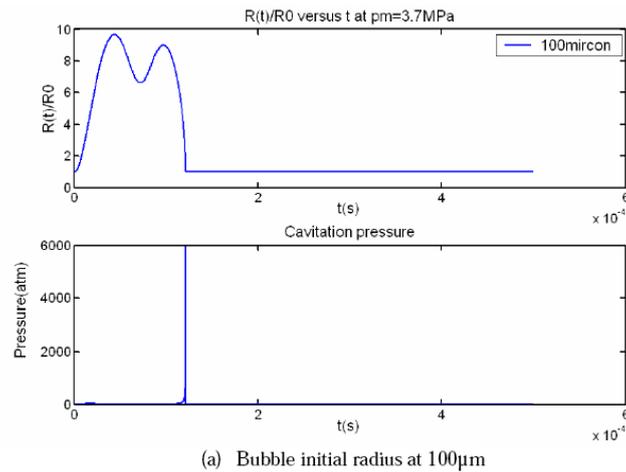
$$F_c = -2\pi(R\sin\vartheta_c)\gamma\sin(\vartheta_c + \alpha)$$

con  $\gamma$  il coefficiente di tensione superficiale e  $\vartheta_c$  l'angolo di riempimento. Secondo Li e Yang [4], considerando un angolo di contatto  $\alpha$  pari a  $127^\circ$  (Fig. 54) per il sistema Al – SiC, è possibile stimare una forza di capillarità massima di 16nN. Se consideriamo ora due particelle di 15nm di raggio, secondo gli stessi ricercatori è possibile calcolare che la bolla da cavitazione debba generare una pressione di almeno 65MPa, cioè 650 atmosfere, per poter separare le due sferette di SiC.



**Fig. 54: Angolo di contatto per il sistema Al – SiC [4]**

Il calcolo della variazione di pressione che si realizza all'interno del fluido in presenza di cavitazione è un calcolo molto più complesso, che richiede la risoluzione di un'equazione differenziale di secondo grado non lineare, che esprime la variazione del raggio della bolla di cavitazione in funzione del tempo e la correla a parametri quali pressione atmosferica e del campo ultrasonico. La risoluzione dell'equazione può avvenire solo per via numerica, ma è possibile affermare che nel momento in cui le bolle di cavitazione collassano, si sviluppano pressioni elevatissime, dell'ordine di 6000 atmosfere, valore di gran lunga superiore a quello minimo richiesto calcolato in precedenza. In Fig. 55 si riporta l'andamento di R e p per una bolla di cavitazione con raggio iniziale di 100 micron.

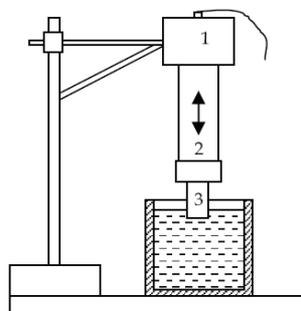


(a) Bubble initial radius at 100 $\mu$ m  
**Fig. 55: Variazione nel tempo del raggio e della pressione di una bolla di cavitazione [4]**

## 5.5 *Sonicatori: elementi costruttivi e funzionamento*

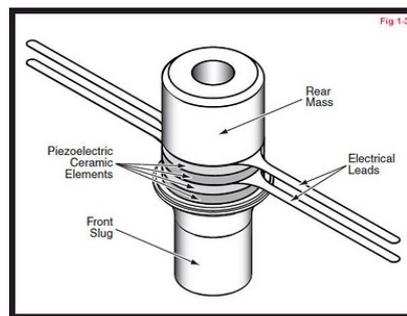
### 5.5.1 *Impianto di base*

Una configurazione di base della macchina per il trattamento ad ultrasuoni (Fig. 56) prevede la presenza di un trasduttore (1), che converte l'energia elettrica in vibrazioni meccaniche; esse sono poi trasferite al corpo che deve essere trattato (nel caso metallurgico al metallo fuso, contenuto in un crogiolo) tramite un componente molto importante, chiamato *horn* o sonotrodo (3).



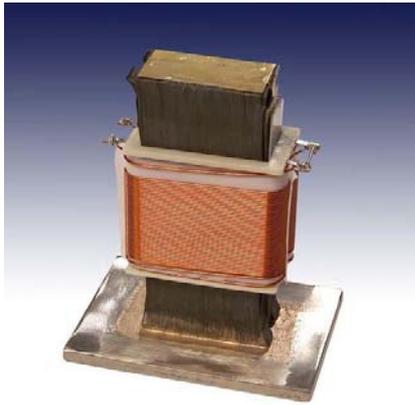
**Fig. 56: Impianto di trattamento ultrasonico per applicazioni metallurgiche [1]**

Il trasduttore viene alimentato in modo tale da essere eccitato con un segnale elettrico ad alta frequenza (ultrasonica), fornito da un apposito generatore. Il trasduttore produce le vibrazioni ultrasoniche grazie ad un convertitore piezoelettrico (Fig. 57) o magnetostrittivo, che trasforma l'energia elettrica in movimento. La vibrazione generata dal trasduttore viene spesso amplificata tramite un opportuno componente chiamato *booster* o tramite il sonotrodo stesso (2).



**Fig. 57: Trasduttore piezoelettrico [12]**

Il trasduttore piezoelettrico è tipicamente costituito da un elemento di quarzo, o da un certo numero di elementi ceramici policristallini che possiedono particolari caratteristiche piezoelettriche (alcuni esempi possono essere ceramiche realizzate in titanato e zirconato di piombo), separati da sottili lamelle metalliche. Quando si applica una tensione alternata, viene prodotto un campo elettrico variabile nel tempo, che induce una variazione dello spessore degli elementi ceramici o del cristallo. Tale variazione induce a sua volta un'onda di pressione, che viene propagata attraverso il materiale solido, in cui le molecole sono elasticamente connesse le une alle altre. Infine, tale onda viene amplificata e, nel caso metallurgico, indirizzata verso il metallo fuso. Nel caso dei trasduttori piezoelettrici ultrasonici, questo effetto avviene quando esso viene sollecitato alla propria frequenza di risonanza. Un trasduttore magnetostrittivo, invece, basa il suo funzionamento sulla proprietà caratteristica di alcuni materiali che, se sottoposti ad un campo magnetico alternato, possono espandersi o contrarsi. I trasduttori magnetostrittivi (Fig. 58), attualmente sono spesso costituiti da lamine di nichel. Esse vengono sagomate e posizionate all'interno di una bobina e fissate ad un supporto metallico in modo da creare un corpo vibrante.



**Fig. 58: Esempio di trasduttore magnetostrittivo [11]**

I trasduttori piezoelettrici tipicamente possono raggiungere frequenze di lavoro anche pari a 42kHz, mentre i trasduttori magnetostrittivi vengono progettati per funzionare a frequenze minori, dell'ordine dei 22kHz.

Come si è detto in precedenza, l'ampiezza della vibrazione che si ottiene all'uscita del trasduttore è solitamente di qualche micron, e a volte necessita di essere amplificata. Questo risultato viene ottenuto dal sonotrodo stesso, o a volte anche grazie all'ausilio di un ulteriore componente chiamato booster, i cui guadagni tipicamente possono variare tra  $\frac{1}{2}$  e 3. Una grandezza molto importante da tenere in considerazione nell'applicazione di un trattamento è l'intensità ultrasonica. Essa è correlabile alla frequenza di lavoro e all'ampiezza della vibrazione tramite la seguente relazione [1]:

$$I = \frac{1}{2} \rho c (2\pi f A)^2$$

in cui  $\rho$  è la densità del liquido in cui si propagano gli ultrasuoni,  $c$  la velocità del suono nel mezzo in considerazione,  $f$  la frequenza ultrasonica ed  $A$  l'ampiezza delle vibrazioni. Sperimentalmente si è notato che per produrre cavitazione nel caso di metalli fusi, è necessario raggiungere una soglia di 80-100 W/cm<sup>2</sup>. Fissata la frequenza di lavoro, che a volte dipende strettamente dal macchinario a disposizione, e a pari condizioni del fuso (quindi a stessa densità e velocità del suono), l'intensità può essere modulata attraverso una scelta opportuna dell'ampiezza della vibrazione. Come si è detto in precedenza, questo risultato viene raggiunto con un corretto dimensionamento del sonotrodo e del suo accoppiamento con un eventuale booster. Se idealmente dalla formula precedente è possibile ricavare il

valore ottimale di ampiezza, bisogna però fare attenzione alle ripercussioni che può avere questo requisito: ad esempio, per incrementare l'ampiezza si potrebbe pensare di ridurre il diametro del sonotrodo e di modificarne la lunghezza. È importante però tenere conto del fatto che diminuire le dimensioni del componente che trasmette le vibrazioni al fuso fa sì che esse rimangano sempre più confinate nella zona immediatamente circostante la parte immersa del sonotrodo stesso. È quindi importante ottimizzare da una parte l'ampiezza, utilizzandone una più vicina possibile a quella ottimale, ma dall'altra parte è anche necessario considerare quella che è l'effettiva trasmissione delle onde al metallo fuso, in modo che sia il più uniforme possibile.

### 5.5.2 *Il sonotrodo*

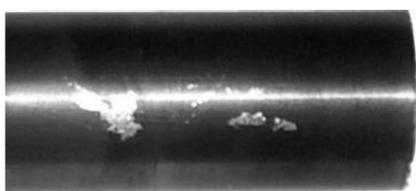
Il sonotrodo (Fig. 59), come dice la parola stessa, trasferisce l'energia meccanica originata dal trasduttore alle parti da trattare attraverso il contatto fisico, e concentra l'energia laddove è richiesta, evitando che questa venga dispersa. Inoltre esso può in alcuni casi amplificare l'ampiezza delle vibrazioni, fino a raggiungere il valore necessario al processo da eseguire (saldatura di componenti termoplastici, oppure trattamento ultrasonico di metallo fuso, ecc.). Infine, nelle applicazioni che lo richiedono, come ad esempio la saldatura, esercita una pressione in modo tale da consentire l'unione dei componenti da saldare. Nel caso dell'applicazione metallurgica, costituisce la parte che viene immersa nel bagno.



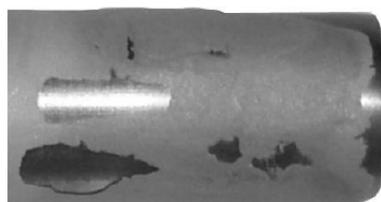
**Fig. 59: Sonotrodi progettati per lavorare a diverse frequenze [12]**



buona stabilità dimensionale. Questa ultima caratteristica è particolarmente importante poiché una instabilità dimensionale potrebbe causare distorsioni nella frequenza e nell'ampiezza delle onde ultrasoniche, portando ad una scarsissima efficienza di trattamento. Anche la caratteristica di essere chimicamente inerte è fondamentale, alla luce del fatto che in ambito metallurgico il sonotrodo viene immerso all'interno di una lega fusa, ad esempio a base di alluminio, particolarmente aggressivo dal punto di vista chimico. Un interessante studio di Meek e Han [7] svolto per il Dipartimento per l'Energia degli Stati Uniti, ha approfondito l'importanza della protezione del sonotrodo, tramite opportune tecniche di rivestimento superficiale (Fig. 61 - Fig. 63).



**Fig. 61: Rivestimento in grafite, non sufficiente [7]**



**Fig. 62: Rivestimento in nitruro di boro, insoddisfacente poiché in alcune parti è stato rimosso dal metallo liquido [7]**



**Fig. 63: Rivestimento a base di zirconia, ottimale poiché non risulta intaccato dal bismuto [7]**

Per verificarne l'efficienza, il sonotrodo (in titanio) rivestito è stato immerso all'interno di bismuto liquido (scelto poiché caratterizzato da una bassa temperatura di fusione), ed è stato fatto funzionare con potenza variabile da 0 a 750W. Ne è risultato che l'unico rivestimento in grado di resistere al metallo fuso senza essere rimosso e capace di preservare il titanio dall'attacco chimico è una vernice protettiva a base di zirconia [7].

## 5.6 Affinamento del grano: casi di studio

Come sottolineato in precedenza, gli ultrasuoni vengono impiegati in campo metallurgico per affinare il grano metallico.

Gli stessi Meek e Han [7] hanno verificato come il trattamento ultrasonico influenzi la dimensione del grano di vari materiali. In questa sede verranno presentati i principali risultati per quanto riguarda la lega A356 utilizzata dai ricercatori, la cui composizione è indicata in Tabella 5.

lega	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al
A356	7	0,1	0,15	0,08	0,4	0,08	0,15	91-93

Tabella 5: Composizione della lega A356 impiegata [7]

Il materiale è stato sottoposto ad ultrasuoni in due modi differenti: un trattamento isothermico ed un trattamento ad intermittenza. Il trattamento isothermico prevede la fusione della lega a 614°C, riscaldamento fino a 650°C, contemporanea preparazione del sonotrodo con suo riscaldamento a 650°C ed infine sua immersione in lega, con permanenza di 30 minuti. A seguire, la lega viene raffreddata e riportata nuovamente a 614°C (o 610°C) e soggetta al trattamento ad ultrasuoni per il tempo prestabilito (5, 10 o 20s) a 1.5W di potenza e 20kHz di frequenza. Infine, segue la colata in stampi di metallo o grafite. E' risultato che applicare le vibrazioni ultrasoniche ad una temperatura prossima a quella di liquidus consente di ottenere una distribuzione fine dei grani, in modo particolare se lo stampo è in metallo, il che consente di avere velocità di raffreddamento maggiori rispetto a quelle che si ottengono con la grafite (Fig. 64 - Fig. 65).

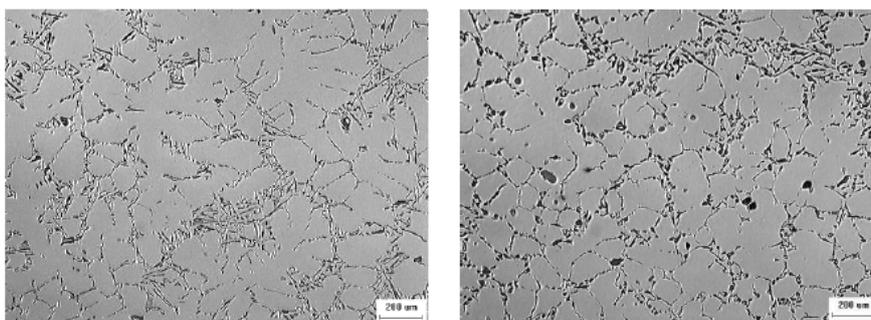
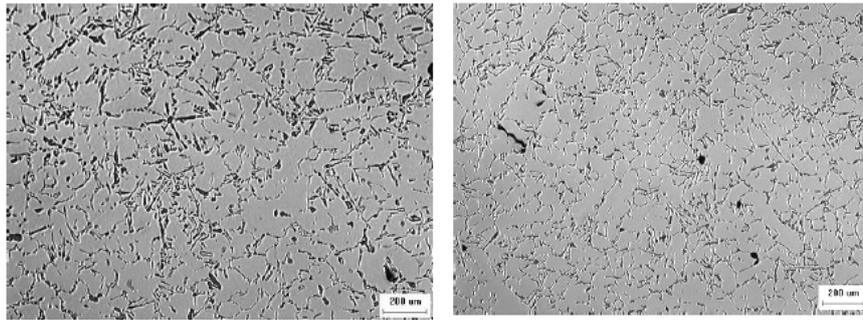
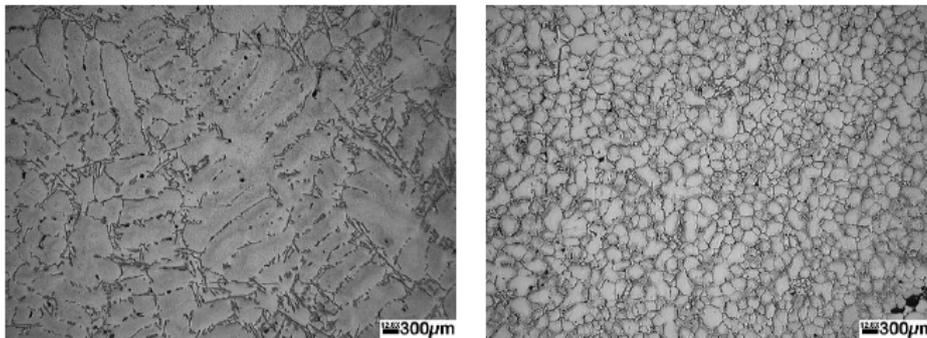


Fig. 64: A356 Colata in grafite (sin) senza trattamento US, (dx) trattamento US a 610°C per 5s [7]



**Fig. 65: A356 colata in metallo (sin) senza trattamento US, (dx) trattamento US a 610°C per 20s [7]**

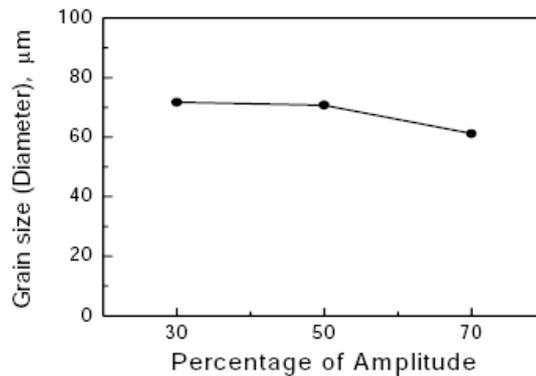
Il processo ad intermittenza invece, consiste nella fusione della lega e nel suo rapido raffreddamento, ottenuta togliendo la parte superiore del forno; durante il raffreddamento, a determinate temperature (614, 610, 605, ..., 580, 575°C) è stato inserito il sonotrodo, che ha prodotto onde ultrasoniche per 5, 10 o 20s. Si è notato che a temperature inferiori il trattamento non è stato possibile a causa della frazione solida troppo elevata presente nel materiale. E' stata ottenuta una microstruttura globulare molto fine, ed è possibile apprezzarne la differenza con il campione di controllo (Fig. 66), non trattato.



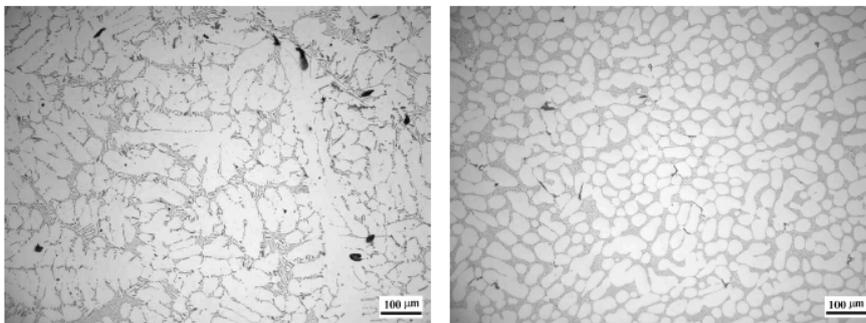
**Fig. 66: Micrografie sul campione privo di trattamento (sin) e su campione trattato ad intermittenza con cicli di 5s (dx) [7]**

L'intensità acustica è strettamente correlata all'ampiezza dell'ultrasuono, essendo proporzionale al suo quadrato. Per valutare l'influenza dell'intensità sull'efficienza del trattamento nell'affinamento del grano, è necessario variare l'ampiezza delle vibrazioni, e correlare questo parametro alla microstruttura ottenuta. Gli autori hanno svolto diverse prove, rispettivamente con 0% (senza ultrasuoni), 30%, 50%, e 70% del valore massimo dell'ampiezza ottenibile dall'apparato ultrasonico in uso (pari ad 81 micron). La temperatura di colata è stata fissata a 640°C, con un tempo di

trattamento pari a 60s. In assenza di ultrasuoni, le dendriti si dimostrano completamente sviluppate, fino a raggiungere diversi millimetri di lunghezza. L'eutettico si presenta lamellare, con una dimensione massima di 200 micron. All'aumentare dell'ampiezza delle vibrazioni, i grani presentano una morfologia dendritica meno accentuata, più sferica (Fig. 68), di dimensione via via decrescente (Fig. 67). Inoltre, anche l'eutettico varia nella sua morfologia, presentandosi più fibroso e compatto.



**Fig. 67: Variazione della dimensione media del grano in funzione dell'ampiezza delle vibrazioni ultrasoniche [7]**

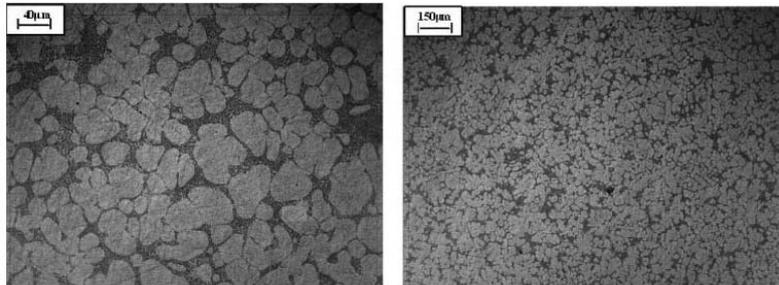


**Fig. 68: A356 non trattata con US, colata a 630°C (sin) e a seguito di trattamento US a 620°C, 70% dell'ampiezza massima (dx) [7]**

Secondo i ricercatori, analizzando anche i risultati ottenuti da altre prove condotte su una A356 tratta con ultrasuoni nel suo stato semi-solido, l'effetto di affinamento del grano non sarebbe da ricondurre in primo luogo all'azione meccanica di rottura delle dendriti, quanto piuttosto al grado di sottoraffreddamento indotto dalle bolle di cavitazione all'interno del metallo fuso [7].

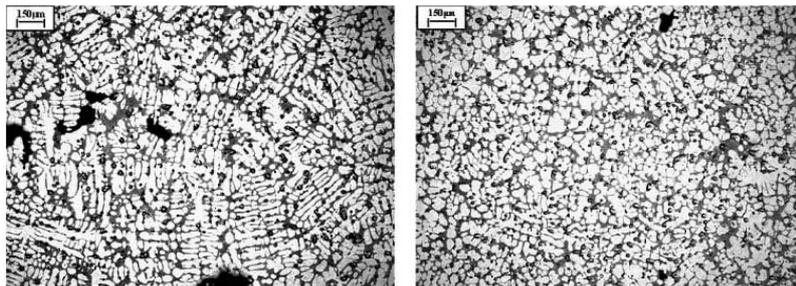
Anche un interessante studio svolto da Arrighini [10], ha messo in luce quanto il trattamento ad ultrasuoni sia effettivamente efficace nel modificare

la microstruttura della lega A356: non viene indicata la potenza ultrasonica utilizzata, ma molto probabilmente questa è elevata, poiché i tempi di trattamento sono molto brevi, dell'ordine di qualche minuto. Si è reso evidente (Fig. 69) che il trattamento consente di ottenere una struttura non dendritica, ma di tipo globulare e molto più fine del caso non trattato.



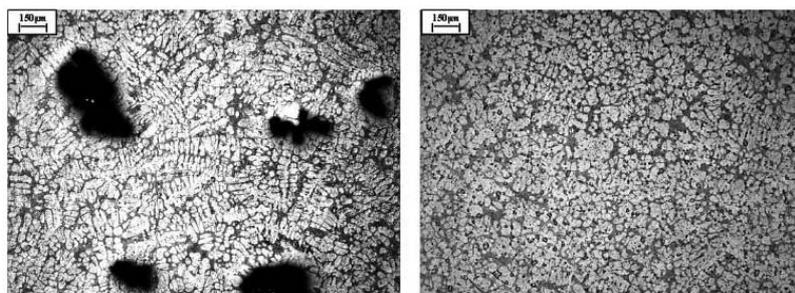
**Fig. 69: Micrografia di un campione trattato per tre minuti non consecutivi a diversi ingrandimenti [10]**

E' stata valutata inoltre la differenza indotta dalla presenza di un tipico affinante, il TiB: la stessa lega, affinata con tale elemento, presenta una microstruttura più fine nel caso in cui venga trattata con ultrasuoni (Fig. 70).



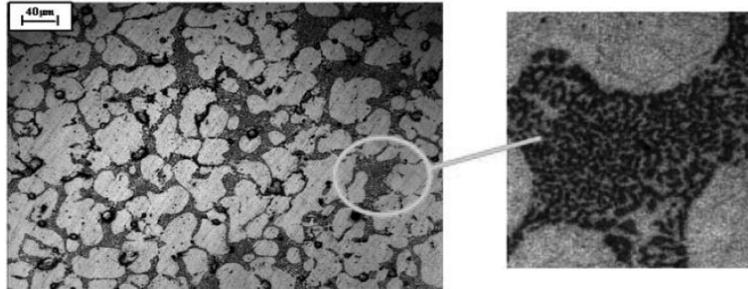
**Fig. 70: Micrografia di un campione di lega con l'aggiunta di TiB non trattato (a sinistra) e trattato US per 1 minuto e mezzo (destra) [10]**

Con soli 2 minuti di trattamento è stato possibile notare il potente effetto di degasaggio indotto dalla cavitazione: come si può vedere nelle immagini in Fig. 71, il campione sottoposto a trattamento risulta praticamente privo di porosità, al contrario del caso di colata semplice.



**Fig. 71: Confronto tra un campione colato senza uso di ultrasuoni (sinistra) ed uno trattato per 2 minuti (destra) [10]**

Gli US sono stati anche abbinati all'aggiunta di stronzio, classicamente impiegato per il trattamento di modifica della struttura dell'eutettico. Si è notato che il trattamento consente l'ottenimento di una dispersione dell'eutettico ancora più fine di quella che si avrebbe con la sola aggiunta di Sr (Fig. 72).



**Fig. 72: Micrografia di un campione trattato con ultrasuoni per 1,5 minuto con eutettico modificato tramite l'aggiunta di Sr ed ultrasuoni [10]**

### 5.6.1 *Attenuazione delle onde*

Nel programmare un trattamento ad ultrasuoni è necessario tenere conto di un fenomeno molto importante, ossia l'attenuazione delle onde sonore da parte del metallo fuso: ampiezza ed intensità ultrasoniche diminuiscono all'aumentare della distanza dalla superficie irradiante, venendo attenuate dal liquido. La conseguenza diretta è la possibilità di avere all'interno della materia fusa zone in cui l'intensità non sia più sufficiente a sviluppare cavitazione completa, pertanto il trattamento sarà in questi punti certamente meno efficace. L'attenuazione può essere modellata dalla relazione di Stokes-Kirchhof [1]:

$$\alpha = \frac{2\pi^2}{\rho c^3} \left[ \frac{4}{3} \eta + \lambda_T \left( \frac{1}{c_v} - \frac{1}{c_p} \right) \right]$$

in cui  $\rho$  è la densità del mezzo fluido,  $c$  è la velocità degli ultrasuoni nel mezzo,  $\eta$  la viscosità,  $\lambda_T$  la conducibilità termica, infine  $c_p$  e  $c_v$  sono i calori specifici a pressione e volume costante.

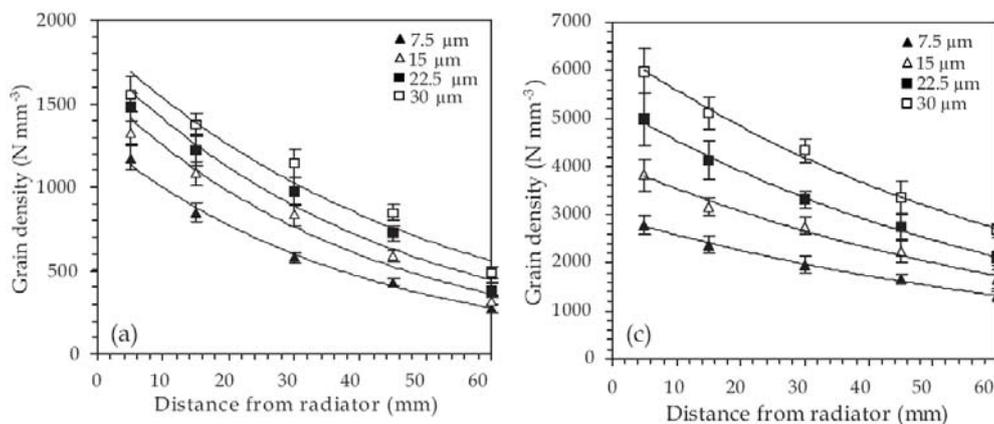
Tuttavia, secondo alcuni autori, tra i quali Qian e Ramirez [1], tale relazione

presenta delle notevoli differenze rispetto alle evidenze sperimentali, soprattutto per leghe caratterizzate da punto di fusione non elevatissimo, come leghe di Mg e Al (le cui temperature di fusione dei metalli puri sono rispettivamente circa 650 e 660°C). Per questi materiali, infatti, il coefficiente  $\alpha$  che viene calcolato risulta essere inferiore rispetto a quanto osservato sperimentalmente. Pertanto, gli stessi ricercatori hanno proposto un approccio sperimentale per quantificare in via empirica l'attenuazione delle onde nelle leghe leggere. Lo studio ha preso in considerazione alcune leghe di magnesio, ma lo stesso tipo di metodologia può essere applicata all'alluminio e alle sue leghe.

L'idea di base è semplice: per valutare l'attenuazione delle onde sonore, si può verificare come varia la densità del grano in funzione della distanza dal sonotrodo. Nelle zone in cui il trattamento è efficace (e quindi l'attenuazione è minima) saranno presenti molti grani cristallini, laddove invece il materiale abbia reso meno intense le onde, l'effetto di affinamento sarà minore. La direzione su cui sono stati fatti i calcoli è la perpendicolare alla superficie del sonotrodo. Le prove sono state condotte variando l'ampiezza delle vibrazioni, da un valore minimo di 7.5 ad un valore massimo di 30 micron. Come si può vedere dai grafici in Fig. 73, risulta che l'andamento della densità dei grani è ben rappresentabile da una curva esponenziale del tipo

$$G_{\rho} = G_{\rho}(0)e^{-\alpha x}$$

in cui  $G_{\rho}(0)$  è la densità in corrispondenza del sonotrodo ed  $\alpha$  il coefficiente di attenuazione.



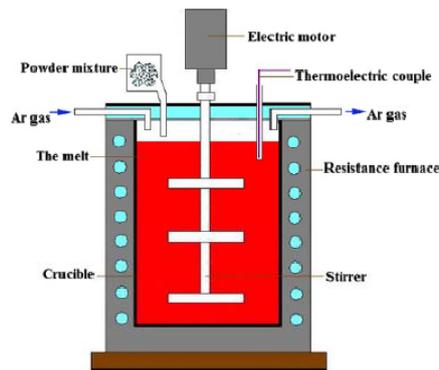
**Fig. 73: Variazione della densità del grano in funzione della distanza dal sonotrodo e dell'ampiezza di vibrazione per le leghe (sin) AZ31 e (dx) AZ91 [1]**

E' possibile dedurre dall'analisi dei risultati che l'attenuazione è influenzata dalla composizione della lega: i materiali che presentano un coefficiente minore sono più adatti ad essere trattati tramite ultrasuoni; in particolare, vi è una dipendenza dalle concentrazioni di soluto (in questo caso Al). Inoltre, è evidente come lavorare ad ampiezze maggiori porti ad un'efficacia maggiore del trattamento: a parità di distanza dal sonotrodo, con 30 micron è possibile ottenere una densità anche doppia rispetto quella ottenibile con 7.5 micron.

### 5.7 *Dispersione di nano-particelle: casi di studio*

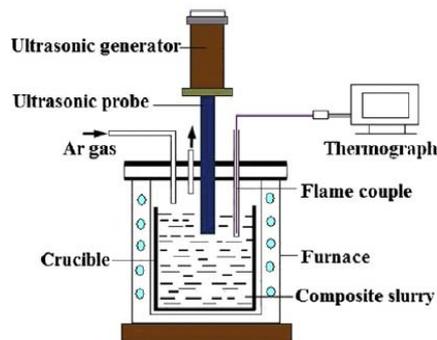
Le leghe maggiormente studiate dal punto di vista del trattamento ad ultrasuoni per la dispersione delle particelle di rinforzo sono le leghe di alluminio e quelle di magnesio. Solitamente gli ultrasuoni vengono impiegati nel caso di tecniche solido-liquido, in cui cioè il rinforzo ceramico viene inserito *ex situ* all'interno della matrice fusa; tale impiego non è comunque l'unico, e nei paragrafi successivi si analizzeranno differenti casi di studio.

Un classico esempio di impiego è quello descritto da Su e Gao [6]. In questo studio è stata utilizzata come matrice la lega 2024, mentre come rinforzo sono state scelte particelle nanometriche di allumina, con diametro medio di circa 65nm. Matrice e ceramico sono stati macinati per 24 ore in acido stearico (rimosso poi tramite sinterizzazione), intervallando fasi di lavorazione con periodi di riposo per evitare surriscaldamenti. Le polveri così ottenute sono state aggiunte alla matrice fusa, in quantità opportuna per raggiungere la frazione volumetrica di rinforzo desiderata. Matrice e polveri sono state miscelate per 10 minuti con uno stirrer meccanico multistadio (Fig. 74) per facilitare l'incorporazione delle particelle all'interno del fuso. L'aggiunta di allumina e il suo miscelamento è avvenuto in atmosfera inerte di argon.



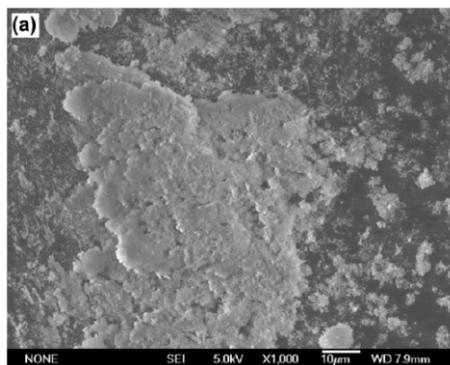
**Fig. 74: Miscelazione tramite stirrer multistadio della 2024 rinforzata con nano-allumina [6]**

Una volta terminata questa fase, la matrice è stata riscaldata circa a 730°C e mantenuta a questa temperatura per 5 minuti. Per il trattamento ultrasonico si è scelto di utilizzare come parametri di lavoro 1kW di potenza e 20kHz di frequenza. Una volta inserito il probe (Fig. 75), il fuso viene trattato per 5 minuti in atmosfera protettiva di argon.



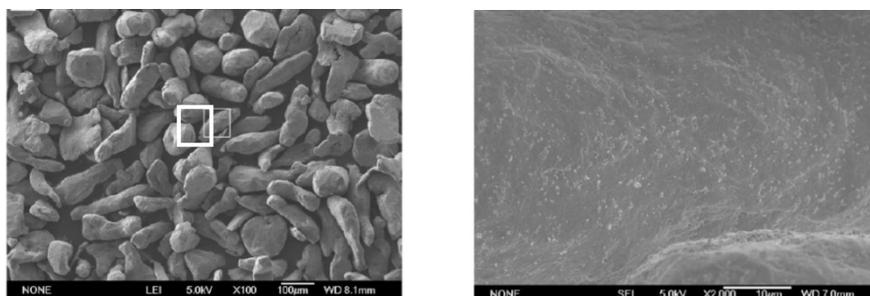
**Fig. 75: Applicazione del trattamento ultrasonico [6]**

Dall'osservazione delle immagini SEM relative alle polveri di nano-allumina, è già intuitivamente chiaro come sia praticamente impossibile miscelarla all'interno della matrice senza opportuni accorgimenti (Fig. 76).



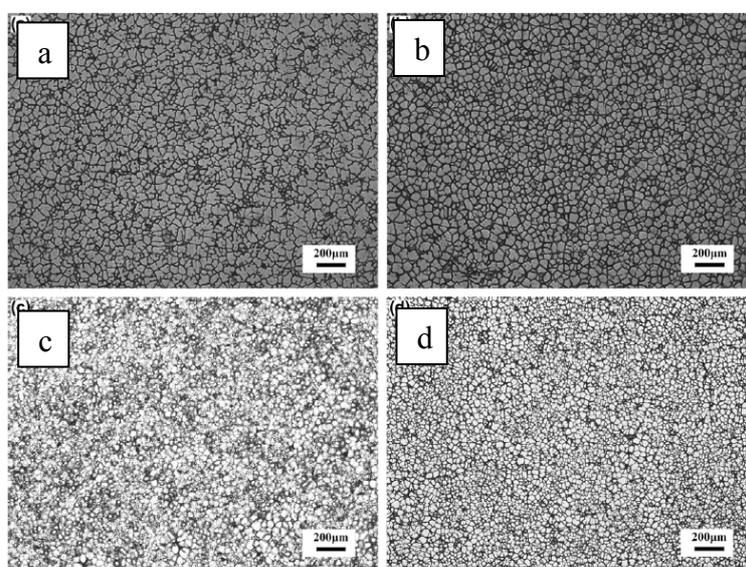
**Fig. 76: Immagine SEM della nanopolvere di allumina prova di alcun trattamento [6]**

Dopo 12 ore di lavorazione, la polvere composita di 2024/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> appare invece così (Fig. 77). Le immagini proposte sono molto interessanti, in quanto permettono di vedere che l'allumina risulta dispersa uniformemente all'interno del granulo di alluminio.



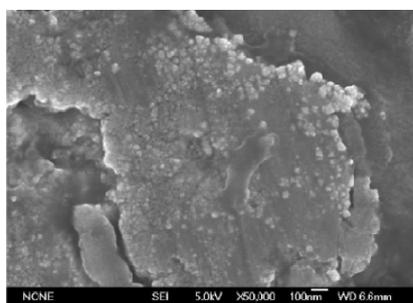
**Fig. 77: Immagine SEM delle polveri composite di 2024/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopo 12 ore di lavorazione (sin) ed ingrandimento dell'area evidenziata (dx) [6]**

L'effetto benefico di questa dispersione è evidente: una volta che la polvere di 2024/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> viene aggiunta alla matrice, le nano-polveri vengono gradualmente rilasciate dai micro-grani, durante la loro fusione. Dall'analisi delle micrografie ottiche è stato possibile confermare il fatto che l'aggiunta di allumina produce un affinamento del grano ma anche un incremento della porosità, dovuta in parte allo stirring meccanico, che causa l'intrappolamento di aria all'interno del fuso, in parte alla presenza delle nano-particelle. Le prove di trattamento ultrasonico sono state realizzate a differenti temperature: dall'analisi delle microstrutture si può dedurre molto chiaramente come diminuendo la temperatura di trattamento è possibile ottenere microstrutture via via più fini.



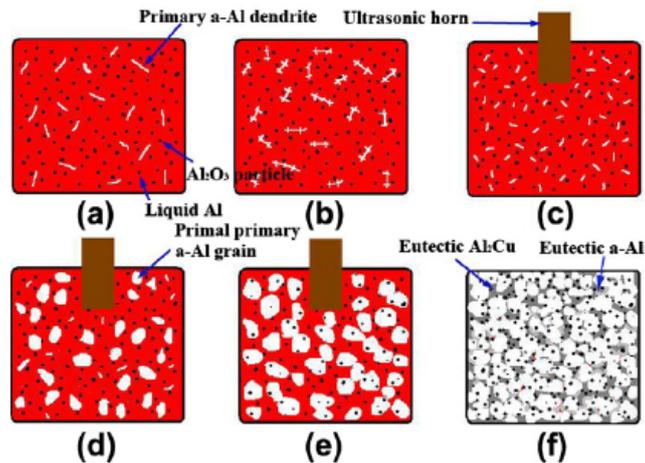
**Fig. 78: Micrografie del nano-composito 1wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/2024 trattato con ultrasuoni alle temperature di (a) 700°C, (b) 680°C, (c) 670°C, (d) 650°C [6]**

In Fig. 78 si può vedere come il massimo dell'affinamento del grano, secondo i ricercatori, sia stato realizzato in corrispondenza di una temperatura di 670°C, quando la dimensione media del grano è pari a 25 micron. Ci si potrebbe chiedere perché la microstruttura più fine non sia stata ottenuta a 650°C: la chiave della risposta sta nel fatto che bisogna considerare anche la viscosità del materiale: al diminuire della temperatura la viscosità aumenta, così come aumenta parallelamente la frazione di dendriti che solidificano senza essere rotte dagli ultrasuoni. Il grano, nel caso del trattamento a 650°C risulta quindi in complesso più grossolano. Dall'analisi delle immagini SEM della lega non trattata con ultrasuoni (Fig. 79) è stato possibile notare che le nano-particelle si dispongono soprattutto a bordo grano.



**Fig. 79: Composito senza tratt. US; bordo grano ricco di nano-particelle [6]**

Cerchiamo di capire cosa succede durante la solidificazione: quando una particella inerte è a contatto con un'interfaccia solido-liquido in evoluzione, possono avvenire sostanzialmente due cose: il liquido può intrappolare la particella ceramica o la può spingere lontano dal fronte di solidificazione, facendola depositare a bordo grano, e spesso coalescere con altre nano-particelle. Poiché l'allumina, nel caso specifico, presenta una scarsissima bagnabilità, avviene principalmente il secondo meccanismo: essa viene solitamente respinta dal fronte di solidificazione, finendo a bordo grano. Dai campioni trattati, è evidente che gli ultrasuoni, oltre ad affinare la microstruttura, sono in grado di ridurre di parecchio la quantità di porosità, grazie all'azione di degasaggio svolta dalle onde. Per quanto riguarda invece la distribuzione delle particelle, esse risultano posizionate sia all'interno dei grani, che singolarmente a bordo grano. Per spiegare i risultati ottenuti, gli autori hanno proposto un possibile modello di evoluzione della microstruttura a seguito del trattamento ultrasonico (Fig. 80):



**Fig. 80: Evoluzione microstrutturale del composito trattato con US: (a) formazione delle dendriti, (b) accrescimento delle dendriti, (c) rottura delle dendriti a causa delle onde US, (d, e) crescita dei grani, (f) completamento della solidificazione [6]**

Si consideri innanzitutto cosa avviene nel momento in cui la matrice raggiunge circa la sua temperatura di liquidus: iniziano a formarsi le dendriti di fase  $\alpha$  e le particelle ceramiche vengono pian piano allontanate dal fronte di solidificazione; col procedere della solidificazione si formano anche le dendriti secondarie e terziarie, e sempre più particelle vengono espulse dalle dendriti stesse. A questo punto viene introdotto il sonotrodo: grazie all'energia che viene inserita nel bagno, le dendriti vengono spezzate ed eventuali film gassosi sulle particelle vengono rimossi dalla loro superficie, incrementandone la bagnabilità. Il risultato di ciò è che alcune particelle vengono intrappolate dai grani; nel momento in cui viene oltrepassata la temperatura di solidus, avviene la solidificazione dell'eutettico che intrappola le eventuali particelle non inglobate dalla fase  $\alpha$ . Pertanto, il composito presenta una microstruttura uniforme, in cui la maggior parte delle particelle di  $Al_2O_3$  sono distribuite tra un grano e l'altro, mentre alcune di esse risultano posizionate al loro interno. La lega ottenuta è stata caratterizzata meccanicamente; i risultati sono stati inseriti nel grafico di Fig. 81, che riporta YS, UTS e A% in funzione della quantità di nanoparticelle introdotte in lega. Il miglioramento nelle proprietà resistenziali è evidente fino ad una certa frazione volumetrica di rinforzo, oltre la quale si ha una leggera diminuzione sia nella YS che nella UTS. L'effetto benefico è stato correlato dagli autori in parte all'affinamento del grano indotto dalle

nano-particelle e dal trattamento ultrasonico, in parte alla differenza tra i coefficienti di espansione termica della matrice e del rinforzo ceramico, ed infine alla redistribuzione del carico tra matrice e rinforzo. In definitiva, il risultato ottimale raggiunto è stato un miglioramento del 37% della UTS e dell'81% della YS rispetto ai valori della matrice 2024. Oltre il valore ottimale di rinforzo, l'agglomerazione e la relativa presenza di porosità fa sì che da una parte diminuisca la resistenza del materiale, dall'altra che diminuisca l'allungamento a rottura.

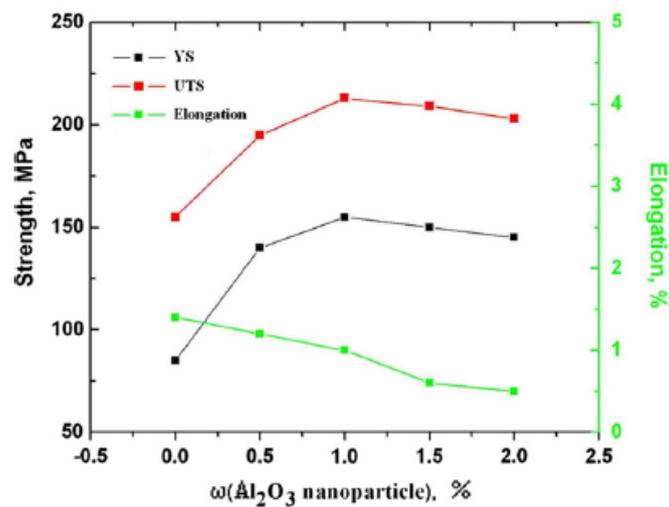
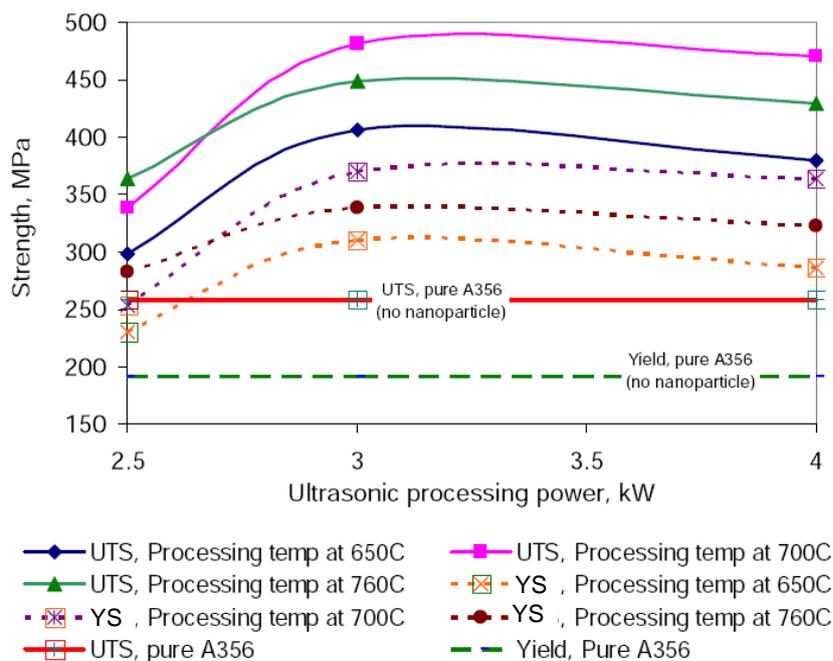


Fig. 81: Andamento di UTS, YS e A% del composito al variare della frazione ponderale di nano-allumina [6]

Altri studi sono stati realizzati per verificare l'influenza dei parametri principali che intervengono nel trattamento di una lega con ultrasuoni. Li e Yang [4], ad esempio, hanno preso in considerazione la matrice A356 rinforzata *ex situ* con particelle nanometriche di SiC. È importante dire che il SiC è termodinamicamente instabile all'interno della matrice di alluminio, poiché a temperature molto elevate (sopra ai 1000K) può reagire chimicamente con l'alluminio fuso e generare composti quali  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , con il conseguente rilascio di Si in lega. Per evitare questo problema, solitamente vengono utilizzate leghe con un tenore di silicio almeno del 7%, in modo tale da consentire l'eliminazione del problema fino ad una temperatura di 800°C: ecco perché è stata scelta la lega A356. In questo studio è stata impiegata una frequenza leggermente inferiore rispetto a quella solitamente utilizzata per impiego metallurgico: 17.5kHz. L'aggiunta di SiC ha innalzato la viscosità della matrice; tale effetto è stato mitigato dal trattamento ultrasonico, ma ha comunque reso necessario colare il materiale alla

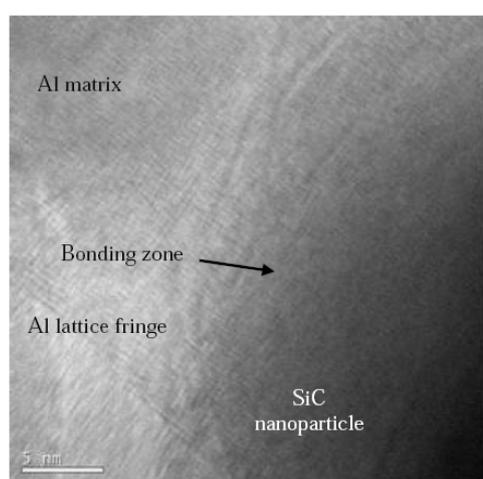
temperatura di 780°C in stampi opportunamente preriscaldati, in modo tale da consentirne un riempimento ottimale. Tra i parametri caratteristici del trattamento ultrasonico e del materiale, i ricercatori hanno deciso di fissare la composizione del composito all'1wt% di rinforzo (in modo tale da dover gestire una viscosità non troppo eccessiva) e il tempo di trattamento di 1 ora (poiché da studi preliminari avevano dedotto che tale tempistica era sufficiente per poter incorporare in modo soddisfacente l'1wt% di rinforzo all'interno del materiale). Le prove sono state svolte variando due importanti parametri: la potenza e la temperatura associate al trattamento ultrasonico. In particolare, la lega è stata trattata con potenze di 2.5, 3 e 4 kW, alle temperature di 650, 700 e 760°C. E' importante dire che i campioni ottenuti sono stati trattati T6 prima di essere sottoposti alle prove meccaniche, i cui risultati sono riassunti nel grafico di Fig. 82.



**Fig. 82: Confronto tra composito e lega A356 T6 [4]**

Si può notare che a 760°C le proprietà diminuiscono rispetto al caso dei 700°C, e ciò secondo gli autori potrebbe essere ricondotto al fatto che a temperature maggiori può esserci una maggiore attività chimica tra matrice e rinforzo. Per quanto riguarda la potenza ultrasonica, il migliore risultato è stato ottenuto lavorando con 3kW. Oltrepassando questo valore, non vi sono miglioramenti sostanziali, anzi, un leggerissimo decremento di YS e UTS. L'allungamento a rottura non ha subito grosse variazioni rimanendo tutto

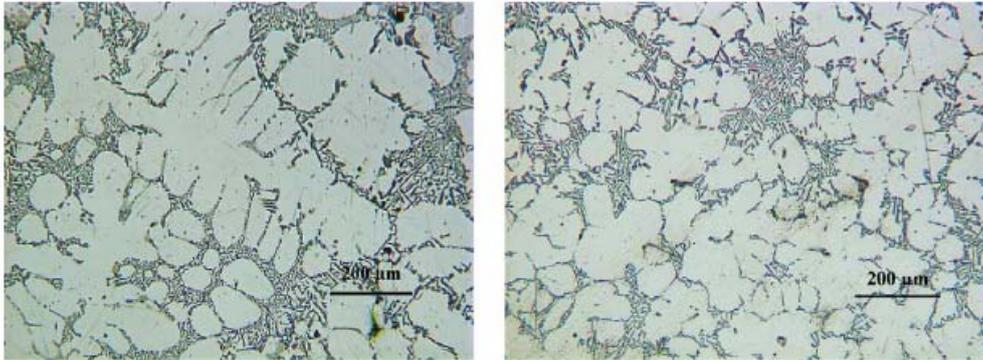
sommato abbastanza simile a quello della matrice (circa 6%). Nel complesso, il trattamento ottimizzato ha consentito di aumentare all'incirca del 100% le proprietà meccaniche del materiale, rispetto alle caratteristiche della matrice priva di rinforzo. I ricercatori sostengono che dalle immagini SEM sia possibile dedurre che attraverso il trattamento le nano-particelle siano state distribuite uniformemente all'interno della matrice, salvo la presenza di qualche *cluster* di dimensione micrometrica non eliminato dagli ultrasuoni. I campioni sono stati anche osservati al microscopio TEM (Fig. 83), che ha permesso di identificare tramite EDS le nano-particelle all'interno del materiale. Esse si sono rivelate ben immerse all'interno della matrice, con la quale risultavano coerentemente collegate.



**Fig. 83: Immagine TEM del composito, si evidenziano la matrice e la nano-particella [4]**

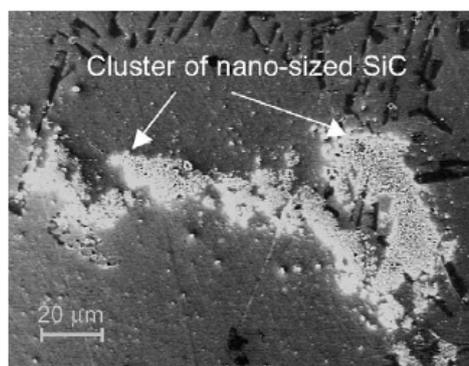
Lo stesso tipo di sistema (A356 – SiC nanometrico) è stato studiato da Yang e Lan [5]. Le particelle di carburo di silicio utilizzate come rinforzo sono caratterizzate da un diametro medio di circa 30nm e di forma sferica. L'impianto ultrasonico utilizzato per il trattamento della lega è caratterizzato da una potenza contenuta, 80W, e utilizza una frequenza di 20kHz. Come temperatura di lavoro è stato scelto di restare circa 100°C al di sopra della temperatura di liquidus della lega (circa 610°C). Per colare la lega, la temperatura è stata poi incrementata, per ottenere un migliore riempimento dello stampo. Una prima interessante osservazione riguarda il comportamento delle nano-polveri nel momento dell'inserimento in lega: esse sono rimaste in superficie, nonostante la densità del SiC sia tutto

sommato simile a quella dell'alluminio. Il materiale è stato trattato con ultrasuoni per 1,5 ore e ciò ha consentito di affinare la microstruttura. Il fatto di utilizzare una potenza molto contenuta, comunque, fa sì che di fatto la struttura dendritica venga leggermente modificata ma non completamente annullata (Fig. 84).



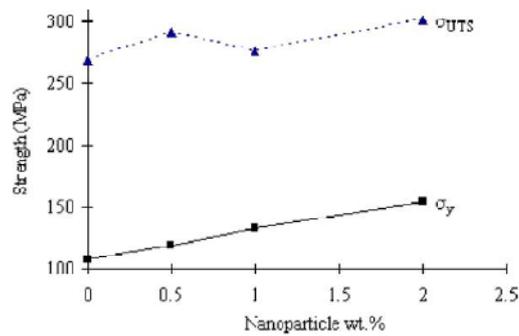
**Fig. 84: Microstrutture della lega A356 (sin) senza SiC e senza trattamento US , (dx) 2wt% SiC con trattamento US [5]**

Nonostante le particelle siano state disperse efficacemente nella matrice, sono comunque stati notati alcuni *cluster* (Fig. 85), soprattutto nelle vicinanze della superficie, a causa della tendenza delle particelle stesse a tornare a galleggiare sul metallo fuso. Ciò potrebbe essere collegato al fatto che le particelle non siano state pre-trattate in alcun modo (ad esempio termicamente) prima di essere aggiunte in lega, e quindi un eventuale film di gas presente in superficie potrebbe aver causato questa tendenza al galleggiamento.



**Fig. 85: Cluster di nano-particelle di SiC nella lega A356 [5]**

Dalle prove meccaniche (Fig. 86) si rileva che lo snervamento della A356 è stato aumentato del 50% rispetto al valore relativo alla stessa matrice priva di rinforzo, mentre il valore della UTS non risulta altrettanto incrementato.



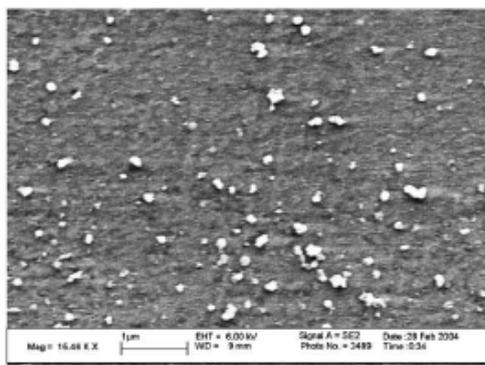
**Fig. 86: Variazione di UTS e YS in funzione della frazione ponderale di rinforzo [5]**

Il trattamento ad ultrasuoni viene applicato anche alle leghe di magnesio: un esempio ne è lo studio condotto da Lan e Yang [8], in cui è stata utilizzata come matrice la lega AZ91D, la cui composizione è riportata in Tabella 6.

Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	Mg
9.3	0.71	0.21	<0.1	<0.03	<0.005	<0.002	Bal.

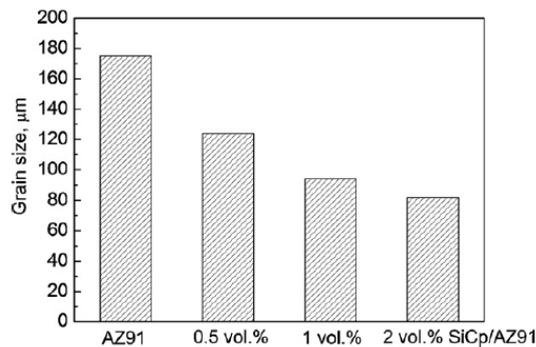
**Tabella 6: Composizione della lega AZ91D [8]**

E' stato realizzato un nano-composito con particelle di SiC di 30nm, in due differenti percentuali: 2 e 5 wt%. La lega fusa unita al rinforzo è stata trattata con ultrasuoni utilizzando un sonotrodo in titanio, ed un trasduttore caratterizzato da 600W di potenza e 20kHz di frequenza. L'effetto dispersivo indotto dalla cavitazione è stato effettivamente ottenuto in quanto le micrografie hanno dimostrato come le particelle di SiC siano state distribuite all'interno della matrice, ed inoltre la quantità di *cluster* sia stata drasticamente ridotta: in Fig. 87 infatti è possibile riscontrare la presenza di pochi piccoli agglomerati.



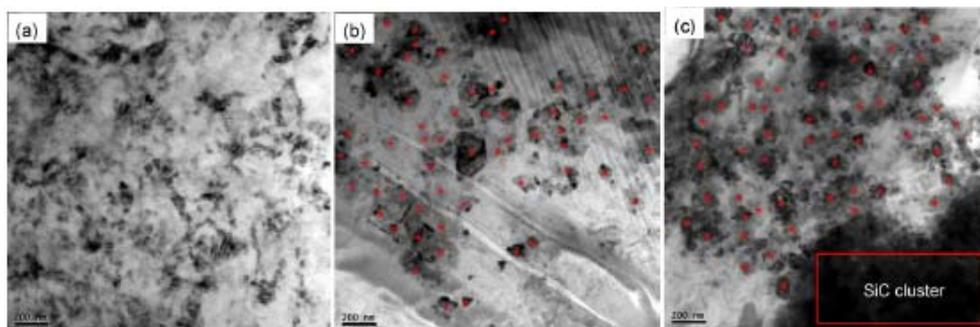
**Fig. 87: Immagine SEM del composito AZ91D/5vol%SiC in cui è possibile osservare la dispersione del rinforzo piuttosto uniforme all'interno della matrice [8]**

Una lega molto simile, la AZ91 (Mg-9.07Al-0.68Zn-0.21Mn), è stata trattata ad ultrasuoni anche da Nie e Wang [2], che hanno usato come rinforzo lo stesso SiC, questa volta caratterizzato da 60nm medi di diametro. Le nano-particelle sono state introdotte in lega all'interno di pacchetti di alluminio, immersi all'interno della AZ91 fusa (portata a 700°C). Il sonotrodo è stato introdotto circa per 20mm di profondità nel metallo liquido ed il materiale è stato trattato con 2kW di potenza, 20 kHz di frequenza per 20 minuti. In seguito, la lega è stata colata a 720°C all'interno di uno stampo preriscaldato a 450°C e solidificata ad una pressione di 100MPa. Il carburo di silicio è stato inserito in tre differenti frazioni volumetriche: 0.5, 1 e 2%. Dall'analisi dei risultati emergono aspetti molto interessanti: la microstruttura risulta affinata (Fig. 88), e l'eutettico presenta anche una lieve variazione morfologica.



**Fig. 88: Variazione della dimensione media del grano in funzione del contenuto di nano-particelle di rinforzo [2]**

Le immagini TEM hanno rivelato che la distribuzione delle nano-particelle è risultata omogenea nel caso di 0.5 e 1% di SiC, mentre all'aumentare della frazione volumetrica al 2%, si presentano alcuni *cluster* depositati a bordo grano (Fig. 89).



**Fig. 89: Immagini TEM che mostrano la dispersione delle nano-particelle di SiC all'interno della matrice AZ91: (a) 0,5vol%, (b) 1vol%, (c) 2% [2].**

La presenza degli agglomerati nel caso del 2vol%, viene correlata dagli autori al fatto che all'aumentare della frazione volumetrica di rinforzo, si incrementa la viscosità del materiale, e ciò porta alla diminuzione dell'efficacia del trattamento ultrasonico.

Si osservino ora i dati relativi alle proprietà meccaniche delle leghe ottenute (Tabella 7):

<i>lega</i>	<i>YS [MPa]</i>	<i>UTS [MPa]</i>	<i>Duttilità [%]</i>
AZ91 as cast	72	126	2,1
0.5vol%SiC/AZ91	89	203	7,5
1vol%SiC/AZ91	97	222	8,1
2vol%SiC/AZ91	106	126	0,8

**Tabella 7: Proprietà meccaniche dei compositi ottenuti [2]**

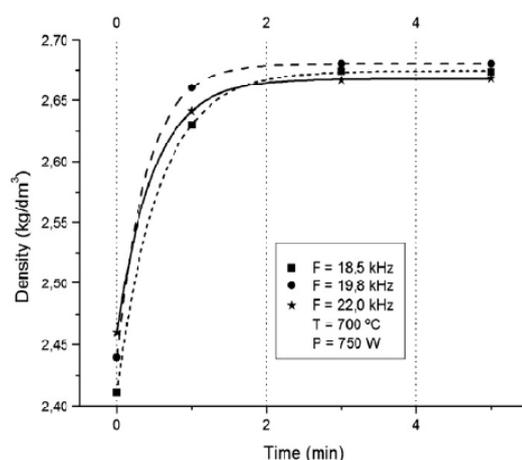
E' indiscutibile che il trattamento abbia consentito di incrementare lo snervamento, poiché la lega AZ91 "as cast" è caratterizzata da un valore di 72MPa, mentre il composito con il 2vol% raggiunge il valore di 106MPa. Tale effetto benefico, viene sottolineato dagli autori, è dovuto anche in parte al fatto che nei metalli come il magnesio, caratterizzati da una struttura cristallina esagonale compatta, la dimensione del grano influisce in modo particolare sulla tensione di snervamento del materiale, più di quanto non avvenga per altri materiali cubici a corpo centrato o cubici a facce centrate. La relazione di Hall-Petch, infatti, prevede questo tipo di dipendenza tramite il coefficiente K, correlato al numero di sistemi di scorrimento, che risulta maggiore nel caso del magnesio rispetto ad esempio all'alluminio. Inoltre, grazie all'affinamento della struttura, in particolare passando dallo 0.5 all'1vol%, anche la UTS risulta incrementata: da 126MPa della AZ91 fino ai 222MPa della lega con l'1vol% di SiC. Aumentando ulteriormente il contenuto di SiC a 2vol% si osserva un vero crollo: solamente 126MPa di UTS e un valore bassissimo di duttilità. Tale decremento viene imputato alla presenza dei *cluster*, presenti a bordo grano, ed inoltre anche al fatto che la quantità di fase  $\beta$  affinata risulta inferiore rispetto alle frazioni volumetriche inferiori di rinforzo. Viene suggerito dai ricercatori che per evitare questo

tipo di problema, potrebbe essere utile aumentare la temperatura di trattamento ultrasonico, in modo da diminuire la viscosità del materiale. Tali risultati sembrerebbero in disaccordo con lo studio precedente, che riportava invece una distribuzione soddisfacente anche per frazioni ben più alte di rinforzo, pari al 5%. Una spiegazione potrebbe essere ricercata nell'analisi delle condizioni sperimentali: mentre Lan e Yang hanno trattato con ultrasuoni (sebbene con potenza inferiore) un piccolo crogiolo di 2 pollici di altezza per 2 pollici di larghezza, e quindi una quantità di materiale probabilmente inferiore ai 100g, Nie e Wang hanno lavorato su 1kg di materiale. Alla luce di ciò che si è detto in precedenza, a riguardo dell'attenuazione delle onde ultrasoniche, è molto probabile che l'efficienza del trattamento effettuato su una massa molto rilevante di metallo, subisca un deciso deterioramento. Inoltre, non è nota la densità del rinforzo particellare utilizzato nel caso di studio [8], pertanto le due frazioni di rinforzo non sono direttamente correlabili.

## 5.8 *Degasaggio: casi di studio*

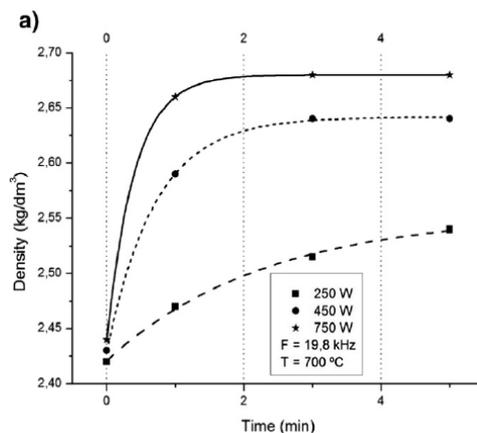
Si è detto che uno degli effetti benefici del trattamento ad ultrasuoni è il degasaggio della lega. Uno studio mirato a scoprire l'influenza dei parametri di trattamento a questo riguardo è stato condotto da Puga e Barbosa [3], che si sono concentrati su una Al Si9 Cu3. I ricercatori hanno cercato di capire se e come il trattamento possa essere utilizzato come valida alternativa ai metodi tradizionali per eliminare l'idrogeno presente tipicamente nei processi di colata, fonte di uno dei principali problemi della fonderia: la porosità. La cavitazione dovrebbe infatti accelerare il processo di fuoriuscita dell'idrogeno dal metallo fuso, e, con la progressione della cavitazione, le bolle adiacenti dovrebbero coalescere fino a raggiungere la superficie del fuso. Per capire l'influenza dei vari parametri, a seguito di ogni prova è stata misurata la densità del campione, strettamente correlata alla quantità di porosità presenti all'interno, e dunque anche all'efficienza del degasaggio. I

parametri di cui si è studiata l'influenza sono: la frequenza, tempo e temperatura di trattamento, potenza. Lavorando con 750W a 700°C, è possibile rilevare che nel primo minuto di trattamento avvenga l'asportazione della maggior parte dell'idrogeno presente in lega, da cui la pendenza molto alta della curva in corrispondenza dei primi minuti di trattamento (Fig. 90); successivamente la curva si appiattisce, poiché gli ultrasuoni riescono a rimuovere solo una certa quantità di idrogeno rimasto, che è comunque bassa.



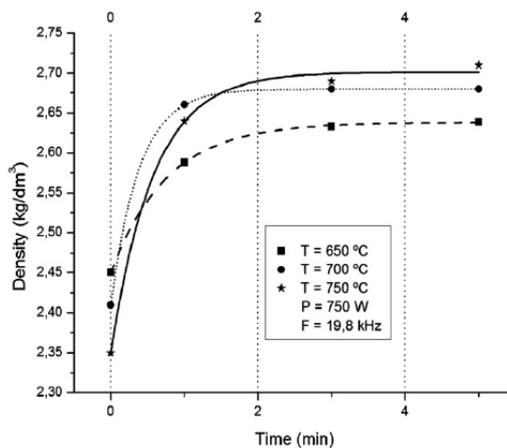
**Fig. 90: Variazione della densità della lega AlSi9Cu3 in funzione della frequenza ultrasonica, potenza e temperatura fisse [3]**

Le frequenze impiegate sono tutto sommato simili (18.5 – 19.8 – 22 kHz), e tale variabile non si è dimostrata particolarmente influente sulla quantità di idrogeno rimosso. La situazione è molto diversa per quanto riguarda la potenza (Fig. 91): essa risulta infatti avere molto più peso nella rimozione dell'idrogeno: come intuitivamente si può immaginare, maggiore è la potenza, maggiore è l'efficienza del degasaggio; inoltre, viene variato drasticamente anche il tasso di rimozione, da cui dipende la pendenza della curva di densità.



**Fig. 91: Variazione della densità della lega AlSi9Cu3 in funzione della potenza ultrasonica, frequenza e temperatura fisse [3]**

Infine, anche la temperatura alla quale viene realizzato il trattamento risulta avere un effetto sul degasaggio (Fig. 92): più essa è alta, più idrogeno viene rimosso. Ciò è dovuto al fatto che al diminuire della temperatura da una parte diminuisce il coefficiente di diffusione di  $H_2$  nel metallo liquido, così come aumenta la viscosità del metallo, rendendo più difficile la coalescenza e spostamento in superficie delle bolle generate.



**Fig. 92: Variazione della densità del campione in funzione di tempo e temperatura di trattamento [3]**

## *Bibliografia - Capitolo 5*

- [1] M. Qian, A. Ramirez, “Ultrasonic Grain Refinement of Magnesium and Its Alloys”, *Magnesium Alloys – Design, Processing and Properties*
- [2] K.B. Nie, X.J. Wang, K. Wu, X.S. Hu, M.Y. Zheng, “Development of SiCp/AZ91 magnesium matrix nanocomposites using ultrasonic vibration, *Materials Science and Engineering A540* (2012) 123-129
- [3] H. Puga, J. Barbosa, E. Seabra, S. Ribeiro, M. Prokic, “The influence of processing parameters on the ultrasonic degassing of molten AlSi9Cu3 aluminium alloy”, *Materials Letters* 63 (2009) 806-808
- [4] X. Li, Y. Yang, D. Weiss, “Ultrasonic cavitation based dispersion of nanoparticles in aluminum melts for solidification processing of bulk aluminum matrix nanocomposite: theoretical study, fabrication and characterization”, *American Foundry Society Transactions* 2007, paper 07-133(02)
- [5] Y. Yang, J. Lan, X. Li, “Study on bulk aluminum matrix nanocomposite fabricated by ultrasonic dispersion of nano-sized SiC particles in molten aluminum alloy”, *Materials Science and Engineering A* 380 (2004) 378-383
- [6] H. Su, W. Gao, Z. Feng, Z. Lu, “Processing, microstructure and tensile properties of nano-sized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle reinforced aluminum matrix composites”, *Materials and Design* 36 (2012) 590-596

- [7] T. Meek, Q. Han, “Ultrasonic Processing of Materials”, U. S. Department of Energy, Industrial Materials for the Future, Final Technical Report, 2006
- [8] J. Lan, Y. Yang, X. Li, “Microstructure and microhardness of SiC nanoparticles reinforced magnesium composites fabricated by ultrasonic method”, *Materials Science and Engineering A* 386 (2004) 284–290
- [9] J. Hashim, L. Looney, M.S.J. Hashmi, “The wettability of SiC particles by molten aluminium alloy”, *Journal of Materials Processing Technology* 119 (2001) 324-328
- [10] A. Arrighini, “applicazione degli ultrasuoni al trattamento delle leghe allo stato liquido”, *La metallurgia italiana*, settembre 2009, Memorie
- [11] [www.stoelting.com](http://www.stoelting.com)
- [12] [usblog.dukane.com](http://usblog.dukane.com)
- [13] [www.ing.unitn.it](http://www.ing.unitn.it)
- [14] L. Basiricò, “Forze di interazione tra particelle e superfici”, Seminario per il corso di Bioingegneria Elettronica, A.A. 2010/2011



## Capitolo 6

### Produzione di compositi tramite Gas Bubbling

---

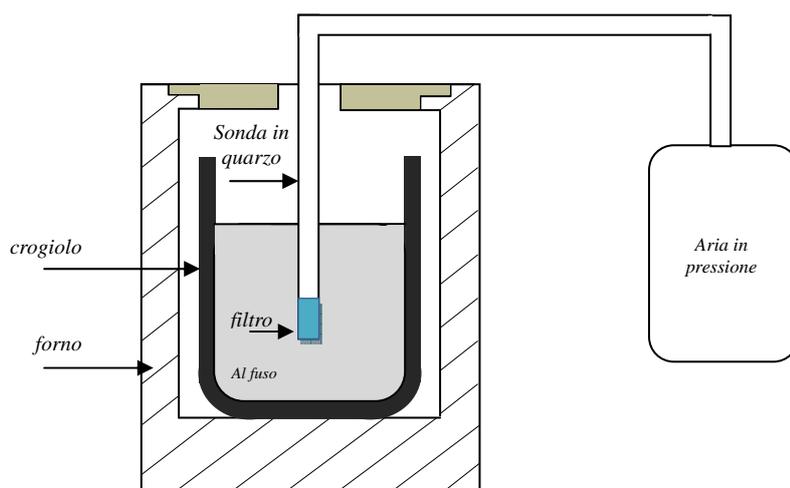
#### 6.1 Introduzione

Uno degli obiettivi sperimentali della tesi è l'implementazione e lo sviluppo preliminare di una particolare tecnica di produzione *in situ*, il *gas bubbling*. Tale tecnica è stata approfondita dal punto di vista bibliografico nel Capitolo 4. Lo scopo dell'attività è la produzione di un rinforzo ceramico di allumina all'interno di una matrice d'alluminio. Nei paragrafi seguenti si analizzeranno gli step di implementazione del processo, evidenziando le problematiche affrontate e le analisi realizzate sul prodotto ottenuto. Dal punto di vista sperimentale, sono state affrontate le seguenti attività:

- Produzione del materiale tramite *gas bubbling*
- Preparativa metallografica dei campioni
- Analisi metallografica
- Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM)
- Analisi EDS
- Prove di microdurezza sui campioni.

## 6.2 Set up sperimentale

La tecnica del *gas bubbling* è tipicamente molto versatile, nel senso che è possibile applicare lo stesso principio produttivo combinando matrici e gas differenti, in modo tale da ottenere innumerevoli composti, caratterizzati ciascuno da una particolare fase di rinforzo, o da una combinazione di esse. Si è scelto quindi di sfruttare l'adattabilità della tecnologia per mettere a punto un processo economico e semplice, appetibile dal punto di vista industriale. L'obiettivo è l'ottenimento di un materiale composito a matrice di alluminio, rinforzato con nano-particelle di allumina (ossido di alluminio). La grande semplicità intrinseca del processo è nella scelta del gas da insufflare all'interno della matrice fusa: si tratta infatti di aria secca industriale. Economicamente parlando è sicuramente una scelta vincente, poiché il costo di una bombola di aria compressa è inferiore rispetto a tanti altri gas utilizzati nello stesso tipo di applicazione. Inoltre, dal punto di vista della sicurezza, vi sono molti vantaggi: non necessita di particolari attenzioni, che potrebbero essere richieste ad esempio da gas pericolosi quali ossigeno puro o metano. Si riporta in Fig. 93 uno schematico dell'impianto, di cui verrà data un'accurata descrizione nel paragrafo successivo.



**Fig. 93: Schematico dell'impianto**

### 6.2.1 *L'impianto*

L'impianto, come mostrato schematicamente in precedenza, comprende un piccolo fornello da laboratorio (Fig. 94), all'interno del quale viene alloggiato il crogiolo di fusione. Il fornello è ricoperto con un apposito coperchio in materiale refrattario, per evitare che il calore venga disperso nell'ambiente. La matrice viene posizionata all'interno del crogiolo e, portando il forno alla temperatura desiderata, se ne ottiene la fusione. Una volta fusa la matrice, viene inserita all'interno del crogiolo una sonda in quarzo, all'interno della quale scorre il flusso di aria proveniente dalla bombola in pressione. La portata dell'aria è regolata attraverso un flussometro.



**Fig. 94: Forno impiegato per le prove di trattamento**

Una volta terminato il trattamento, la sonda viene estratta e il forno viene spento per consentire al materiale di solidificare. In alcuni casi, si è scelto di mantenere a fusione il materiale anche dopo l'estrazione della sonda. Sono stati utilizzati crogioli in porcellana, caratterizzati da una dimensione di circa 6 cm di altezza e di circa 5 cm di diametro. A seguito di alcune problematiche riscontrate nel corso dell'attività, si è scelto di cambiare materiale, utilizzando crogioli in zirconia, ossia ossido di zirconio, per evitare problemi causati dall'aggressività dell'alluminio fuso.

### 6.2.2 *Materiali impiegati*

Sono state utilizzate due matrici differenti: alluminio puro ed una lega di alluminio da fonderia, la A356. Si riportano in Tabella 8 le relative composizioni

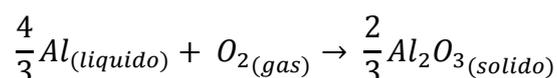
	Al	Si	Mg	Mn	Fe	Cu	Ti	Zn	Ni
Al puro	99,9%	--	--	--	--	--	--	--	--
A356	Rim.	7,00%	0,38%	0,05% max	0,15% max	0,03%	0,12%	0,05%	0,05%

**Tabella 8: Composizione delle matrici utilizzate**

Per quanto riguarda il gas, sono state utilizzate delle bombole di aria secca industriale.

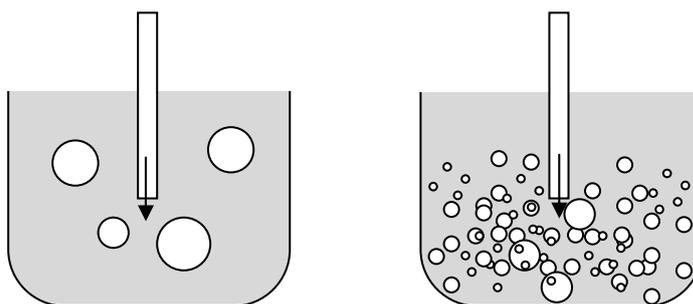
### 6.3 *Il processo dal punto di vista chimico e termodinamico*

Ciò che si vuole ottenere dall'insufflaggio del gas all'interno della matrice fusa è l'ottenimento di una fase di rinforzo ceramica. In particolare, la reazione che si vuole indurre è l'ossidazione dell'alluminio, con la conseguente formazione di allumina:



L'alluminio di cui è composta la matrice deve quindi ossidarsi grazie alla presenza dell'ossigeno che viene introdotto dalla sonda. Il fatto che l'ossigeno venga inserito all'interno del fuso è fondamentale, poiché se l'alluminio venisse solamente sottoposto ad atmosfera ossidante, la reazione di ossidazione avverrebbe unicamente in superficie, o in alternativa, potrebbe avvenire ciò che è previsto dal processo DIMOX (vd. paragrafo 4.2.4), purché siano soddisfatte le relative condizioni necessarie. Attraverso l'insufflaggio del gas, si vuole fare in modo che le bolle contenenti ossigeno, azoto ecc. restino il più a lungo possibile a contatto con il fuso, in modo tale che all'interfaccia liquido-gas, avvenga la reazione desiderata. Affinché le bolle permangano per un tempo sufficiente all'interno del

bagno, è necessario che la portata di lavoro sia ottimizzata: un suo valore eccessivo, infatti, porterebbe alla rapidissima espulsione delle bolle una volta uscite dalla sonda in quarzo. Si riporta in Fig. 95 a destra, la schematizzazione di una condizione operativa favorevole, caratterizzata da un alto numero di bolle di piccole dimensioni disperse all'interno del fuso, ed una condizione altamente sfavorevole (a sinistra), in cui sono presenti poche bolle di grandi dimensioni.



**Fig. 95: Condizione operativa sfavorevole (sinistra), e condizione operativa favorevole (destra) grazie alle bolle di gas finemente disperse all'interno della matrice fusa**

Si tratta in sostanza di lavorare con la massima superficie di contatto tra gas e liquido: in questo modo, si aumenta infatti la probabilità che avvenga la reazione di ossidazione, poiché aumenta la probabilità che atomi di alluminio e di ossigeno si incontrino. Al fine di raggiungere questo scopo, all'uscita della sonda in quarzo, è stato inserito una sorta di filtro, che consente di minimizzare la dimensione delle bolle in uscita alla sonda stessa. Come anticipato, l'impianto produttivo prevede la possibilità di variare la portata attraverso un flussometro. Per individuare il range di valori adeguati relativi a questo parametro, sono stati svolti alcuni test preliminari di insufflaggio. Si è scelto un mezzo liquido che facesse le veci dell'alluminio fuso, che fosse trasparente in modo tale da controllare visivamente l'andamento delle bolle all'interno della massa fluida trattata con insufflaggio di gas. La scelta è ricaduta sulla paraffina liquida, caratterizzata da una viscosità e densità simili a quelle dell'alluminio fuso. Il test ha consentito di verificare che il gas può essere insufflato a portate fino a circa 4 lt/min, valore oltre il quale la risalita delle bolle diventa eccessivamente veloce. Oltre alla portata di gas, vi è un ulteriore parametro

di processo particolarmente importante: la temperatura. Ciò è dovuto al fatto che le reazioni chimiche ne sono fortemente influenzate; in particolare, sia la termodinamica che la cinetica di una reazione chimica hanno una forte dipendenza dalla temperatura. Ogni processo produttivo *in situ* dunque, deve essere messo a punto in modo tale da ottenere il risultato desiderato nel modo più efficiente possibile. Nel caso in esame, sarà quindi importante ottimizzare la temperatura di trattamento, in modo tale da far sì che il processo non risulti troppo oneroso dal punto di vista energetico, e in modo tale da ottenere un buon compromesso tra termodinamica e cinetica della reazione, al fine di ottenere la fase di rinforzo voluta nel maggior quantitativo possibile. Uno strumento utile a valutare l'influenza della temperatura sulle reazioni chimiche coinvolte, è il diagramma di Ellingham. Per capirne l'importanza, è necessario introdurre il concetto di energia libera, variabile fondamentale presente nel diagramma.

### 6.3.1 *L'energia libera di Gibbs*

L'energia libera è una funzione di stato molto significativa per quanto riguarda i fenomeni chimici: essa è infatti alla base di ogni equilibrio chimico. Consideriamo ora alcuni esempi: in una reazione esotermica, la variazione di entalpia tenderebbe a rendere la reazione spontanea, mentre la variazione di entropia tenderebbe ad ostacolarla. Al contrario, in una reazione endotermica, la variazione di entropia tenderebbe a favorire la reazione, a differenza della variazione di entalpia che tenderebbe ad impedire l'avvenire della reazione. L'energia libera di Gibbs è una grandezza che consente di definire se, in determinate condizioni, una reazione chimica può avvenire oppure no, considerando la combinazione degli effetti di entalpia (H) ed entropia (S). Si tratta di una funzione di stato, e viene solitamente indicata come G: con  $\Delta G$  se ne indica dunque la variazione. Tale grandezza è definita come:

$$G = H - TS \quad \rightarrow \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

in cui T è la temperatura espressa in Kelvin (temperatura assoluta). Una trasformazione, affinché sia spontanea, deve essere caratterizzata da una variazione  $\Delta G$  negativa, cioè

$$\Delta G = G_{reagenti} - G_{prodotti} < 0$$

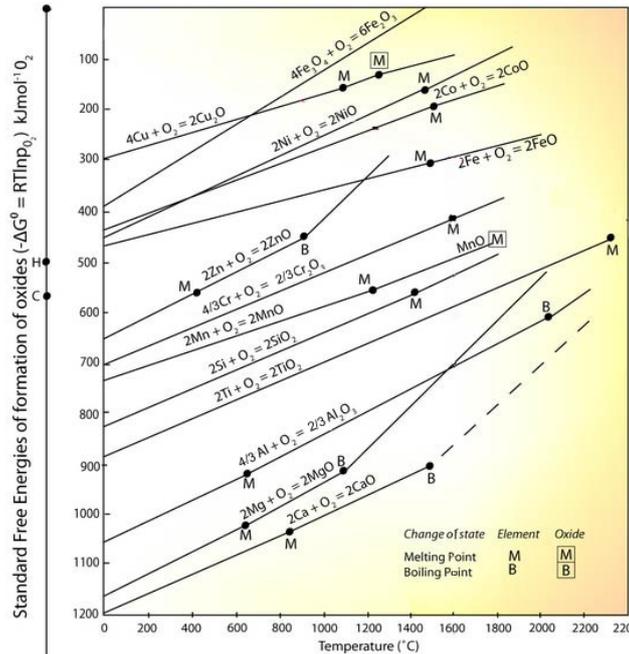
In base al valore relativo delle variazioni di entropia ed entalpia associate ad un processo, è dunque possibile distinguere nei seguenti casi (Tabella 9):

$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	<b>Reazione sempre spontanea</b>
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	<b>Reazione spontanea solo sotto certe T (<math>T\Delta S &lt;  \Delta H </math>)</b>
$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	<b>Reazione spontanea solo sopra certe T (<math>T\Delta S &gt; \Delta H</math>)</b>
$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	<b>Reazione mai spontanea</b>
$\Delta H = T\Delta S$		<b>Equilibrio</b>

**Tabella 9: Relazione tra variazione di entalpia, entropia e spontaneità della reazione**

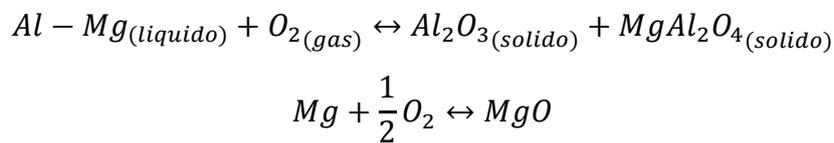
Per avere informazioni termodinamiche in merito ad una particolare reazione chimica, è utile consultare il Diagramma di Ellingham. Si tratta di uno strumento costruito originariamente per la metallurgia estrattiva. Il diagramma descrive la tendenza di una determinata reazione ad avvenire o meno in modo spontaneo, indicando il valore della variazione di energia libera di Gibbs ad essa associata, al variare della temperatura. In questo modo, ad esempio, rappresentando sullo stesso grafico più reazioni chimiche, è possibile verificare in modo veloce ed intuitivo quale tra di esse è la più favorita dal punto di vista termodinamico. Dato un insieme di elementi chimici, è possibile verificare ad esempio quale tra essi tenderà preferenzialmente ad ossidarsi, così come è possibile studiare reazioni di nitrurazione, o di carburazione. Si consideri il caso della reazione di ossidazione: come è possibile verificare nel diagramma in Fig. 96, per quasi tutti gli elementi considerati, la variazione di energia libera associata alla reazione diminuisce in valore assoluto all'aumentare della temperatura. Ciò significa che, al fine di incentivare la termodinamica del processo, è bene lavorare a temperature più basse possibili. Il fatto che le reazioni presenti nel grafico siano caratterizzate da valori negativi di variazione di energia

libera, indica che si tratta di reazioni spontanee.



**Fig. 96: Diagramma di Ellingham per le reazioni di ossidazione [1]**

Per quanto riguarda l'alluminio, in particolare, si può notare che, in un ampio range di temperature, la sua ossidazione è fortemente favorita. Bisogna tuttavia sottolineare il fatto che il diagramma mostrato è relativo alla reazione "ideale"; in realtà l'alluminio è in lega con altri elementi, ragion per cui l'attività del metallo viene ridotta, con conseguente variazione della retta di reazione. Tra gli altri elementi presenti in lega, vi è il magnesio, che presenta una tendenza superiore all'ossidazione rispetto a quella dell'alluminio. Potrebbero dunque avvenire anche le reazioni



Analogamente, anche il silicio presente in lega potrebbe ossidarsi; tuttavia, presentando una tendenza minore rispetto ad alluminio e magnesio, ci si aspetta che tale reazione abbia un impatto trascurabile. E' fondamentale considerare anche il fatto che il gas, nelle attività sperimentali svolte, è costituito prevalentemente da azoto, ragion per cui la quantità di allumina eventualmente prodotta sarà di certo inferiore rispetto alla quantità che si

potrebbe ottenere utilizzando come fase gassosa l'ossigeno puro. Si potrebbe pensare che avvengano inoltre reazioni di nitrurazione dell'alluminio, visto che entrambi gli elementi sono presenti in grandi quantità. Tuttavia, come già discusso nel Capitolo 4, affinché avvenga la reazione di nitrurazione, la quantità di ossigeno presente deve essere inferiore ad un valore soglia, funzione della temperatura, perché altrimenti avverrebbe preferenzialmente la reazione di ossidazione.

#### 6.4 *Problematiche di implementazione*

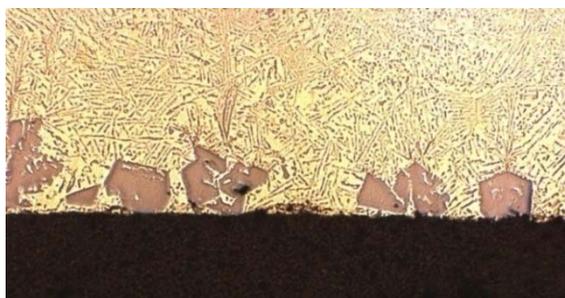
Dal punto di vista pratico, sono state affrontate alcune problematiche iniziali, riguardanti l'omogeneità del riscaldamento del forno. Durante le prime prove infatti alle volte la matrice non è stata portata completamente a fusione, anche se la temperatura indicata era tale da garantire in teoria lo stato liquido del materiale. Il problema era sostanzialmente legato alla disomogeneità delle temperature all'interno del forno, e tale limite è stato risolto tramite l'uso di un foglio di acciaio inox ripiegato attorno al crogiolo (Fig. 97) al fine di aumentare lo scambio termico con lo stesso e consentire al calore di raggiungere più uniformemente la matrice di alluminio.



**Fig. 97: Caso di fusione non avvenuta (sin) e foglio di acciaio inox impiegato per aumentare lo scambio termico (dx)**

Altre problematiche affrontate sono la contaminazione del materiale fuso con materiali provenienti dall'impianto sperimentale: è stato questo il caso del silicio proveniente dalla porcellana del crogiolo. Esso si presentava

infatti sotto forma di grandi cristalli poligonali visibili anche ad occhio nudo, e ben osservabili al microscopio ottico (Fig. 98), posti in corrispondenza dell'interfaccia tra metallo solidificato e parete del crogiolo.



**Fig. 98: Micrografia ottica dell'interfaccia alluminio-crogiolo**

Questo problema è stato risolto tramite l'utilizzo di crogioli in zirconia. L'uso di questo materiale ha anche consentito di risolvere un'ulteriore problematica: l'alluminio liquido è estremamente aggressivo, ed al termine delle prove si poteva osservare un netto deterioramento delle pareti del crogiolo di porcellana: l'alluminio, infatti, aggrediva in modo consistente le pareti dello stesso, penetrando in profondità la porcellana, facendole acquisire una tipica colorazione nera (Fig. 99). Attraverso l'uso della zirconia (ossido di zirconio), molto più resistente all'aggressione chimica da parte dei metalli fusi, il problema è stato completamente risolto.



**Fig. 99: Crogiolo attaccato dall'alluminio fuso**

## 6.5 Prove di trattamento

Le prove di trattamento sono state realizzate variando i seguenti parametri:

- composizione della matrice
- temperatura, T
- tempo di trattamento, t
- portata di gas, Q

L'elenco delle prove è riportato in Tabella 10:

#	Matrice	T [°C]	t [h]	Q [lt/min]	Fusione	Note
9	Al	740	2	2	no	
10	Al	850	2	2	no	
11	Al	750	1	2	si	
12	Al	800	1,5	1	no	
13	Al	870	2	1	si	
14	A356	700	2	1	si	Dopo gas bubbl, lasciato a 700°C per 1h
15	Al	750	2	0	no	bianco
16	A356	710	3	1	si	
17	A356	700	4	1	si	
18	A356	800	2	1	si	
19	A356	800	3	1	si	
20	A356	800	4	1	si	
21	A356	800	2	1	si	Dopo gas bubbl., lasciato a 800°C per 1h
22	A356	900	2	1	si	
23	A356	850	1,5	0	si	bianco
24	Al	900	3	0	si	bianco
25	Al	800	0,75	1	si	
26	A356	800, 750, 700	2	1	si	Scala discendente T

**Tabella 10: Prove di trattamento - gas bubbling**

Il materiale prodotto è stato estratto dai crogioli; in seguito, sono stati ricavati i campioni metallografici per l'osservazione al microscopio ottico. Le prove di trattamento sono numerate a partire da 9 per uniformità di designazione con prove svolte in passato.

## 6.6 *Analisi metallografica dei campioni*

Per osservare al microscopio ottico i provini è stato necessario inglobarli all'interno di opportune formelle, in modo da ottenere una superficie perfettamente liscia e per poter maneggiare con semplicità il campione. Il materiale in esame è stato inglobato a caldo, tramite inglobatrice (Fig. 100 sin.). La macchina prevede l'utilizzo di una resina termoindurente, che necessita una polimerizzazione a 180°C. La resina viene inserita sotto forma di polvere all'interno della macchina, e va a ricoprire il campione all'interno di un opportuno pistoncino scorrevole. Attraverso l'applicazione di una forza di circa 30kN, le polveri vengono compattate e sottoposte ad un ciclo termico: permanenza a 180°C per 8 minuti e successivo ciclo di raffreddamento ad acqua per 9 minuti.

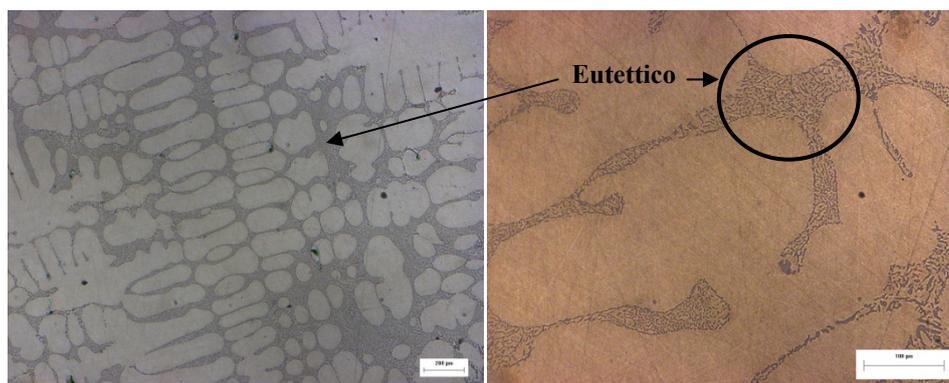


**Fig. 100: Inglobatrice (sin) e lappatrice automatica con panno per spray diamantato**

La preparazione della formella per l'osservazione consiste in una iniziale spianatura con carta a grana grossa. Seguono passaggi su carte abrasive di grana via via decrescente su lappatrice automatica, in modo da ottenere una

superficie più uniforme ed omogenea possibile. Infine, tramite lappatura automatica mediante panni in tessuto e spray diamantato (in successione di 10 e 3 micron, Fig. 100 dx), è possibile lucidare a specchio i provini. La lappatura è necessaria poiché il microscopio ottico è tipicamente caratterizzato da una bassa profondità di campo. Per tale ragione, se la superficie del campione non fosse perfettamente planare e regolare, la messa a fuoco sarebbe estremamente difficoltosa. Per l'osservazione di alluminio e sue leghe, non è necessario fare uso di reattivi chimici; essi possono invece essere utili nel caso in cui si voglia favorire l'individuazione e la differenziazione delle fasi intermetalliche presenti.

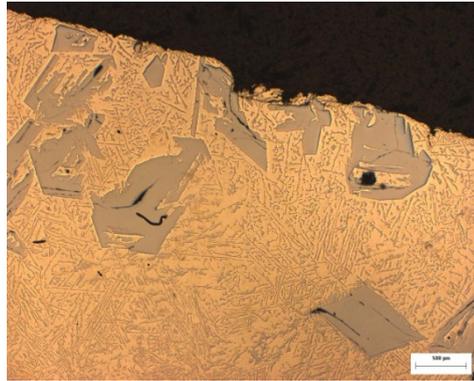
Dall'osservazione al microscopio ottico è possibile fare alcune considerazioni in merito al processo e alle caratteristiche che esso induce alla microstruttura del lingotto. Innanzitutto è possibile osservare che, nel caso dei provini realizzati fondendo alluminio puro, sia presente anche una fase eutettica, che a rigore nel caso del metallo puro, non dovrebbe comparire. Se ne riporta un esempio in Fig. 101.



**Fig. 101: Fusione di alluminio (campione 11), in cui si osserva la presenza di una fase eutettica (ingr. 5x0,5 sin e 20x0,5 dx)**

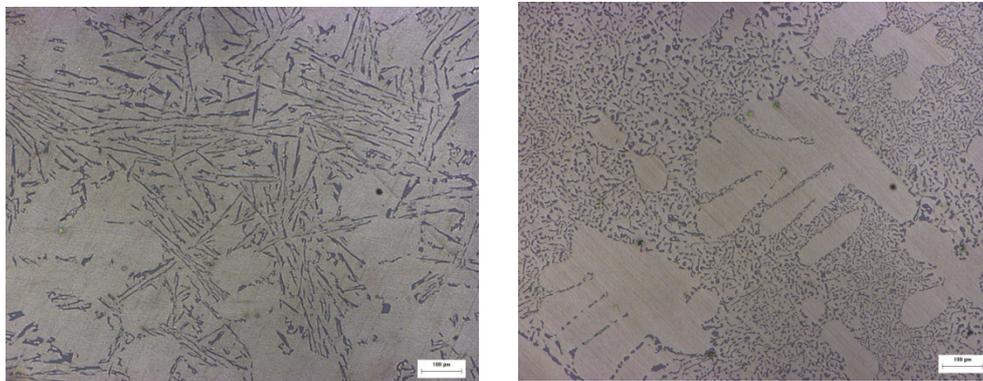
La presenza di una fase eutettica è certamente indotta dalla presenza di silicio in lega. Esso proviene principalmente da due fonti: innanzitutto dalle pareti del crogiolo utilizzato per la fusione di alcuni campioni, poiché costituito da porcellana; inoltre, il silicio proviene anche dalla sonda in quarzo utilizzata per insufflare il gas. Nelle immagini precedenti è possibile riconoscere la classica struttura dendritica del getto, non sottoposto ad alcuna deformazione plastica. In alcuni casi, come nel campione 20 (Fig. 102), i segni della presenza del silicio proveniente dall'esterno sono ancora più evidenti. Si tratta di un campione ottenuto dalla lega A356: essa contiene

già un certo quantitativo di silicio (il 7%). Il fatto che però il tenore dell'elemento venga incrementato dal contributo esterno (effetto combinato pareti – sonda) è evidente sia da un'osservazione ad occhio nudo, ed ancor di più analizzando il campione al microscopio ottico. Si nota infatti la presenza di molti cristalli di silicio primario, a testimonianza del fatto che, almeno localmente, la lega ha raggiunto una composizione ipereutettica.



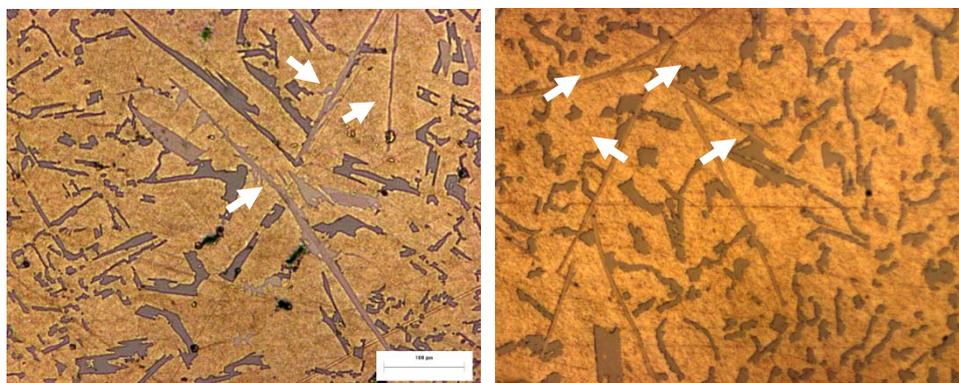
**Fig. 102: Si primario nel campione 20B (ingr. 20x0,5)**

La struttura eutettica risulta in generale di tipo lamellare. E' noto come la morfologia della fase eutettica sia influenzata dalle condizioni di solidificazione, in particolare dal gradiente termico e dalla velocità di avanzamento dell'interfaccia solido-liquido; è per questa ragione che all'interno di uno stesso campione si possono individuare zone in cui la morfologia sia più spiccatamente aghiforme, mentre in altre zone essa sia caratterizzata da una morfologia più nodulare. Ciò è dovuto allo scambio termico con l'esterno, a seconda della posizione all'interno del crogiolo. Si riporta in Fig. 103 a titolo di esempio la morfologia dei campioni 14B e 18A



**Fig. 103: Morfologia dell'eutettico, aghiforme nel caso del campione 14B (sin, ingr. 10x0,5) e nodulare nel caso del campione 18A (dx, ingr. 10x0,5)**

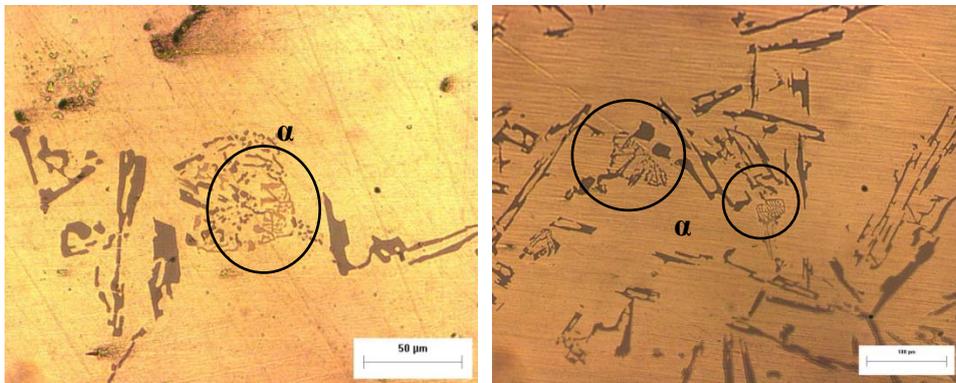
Dall'osservazione dei campioni al microscopio ottico è poi possibile osservare gli intermetallici formatisi durante la solidificazione. La tipologia delle fasi intermetalliche presenti è strettamente correlata alla composizione chimica della lega. Il ferro, ad esempio, è tipicamente presente nelle leghe Al – Si da fonderia, ed è solitamente considerato un'impurezza del materiale. Tale elemento è necessario alla formazione delle cosiddette fasi  $\beta$ , caratterizzate da una inconfondibile morfologia aghiforme, e dalla stechiometria  $Al_5FeSi$ . Al microscopio ottico tali fasi sono inconfondibili, in primo luogo per la forma. Per la loro individuazione, non è necessario ricorrere all'attacco tramite reattivi chimici. In Fig. 104 è possibile vedere alcune delle fasi  $\beta$  individuate sui campioni 20A e 21A:



**Fig. 104: Fasi  $\beta$  presenti nei campioni 21A (sin, ingr. 20x0,5) e 20A (dx, ingr. 100x0,5)**

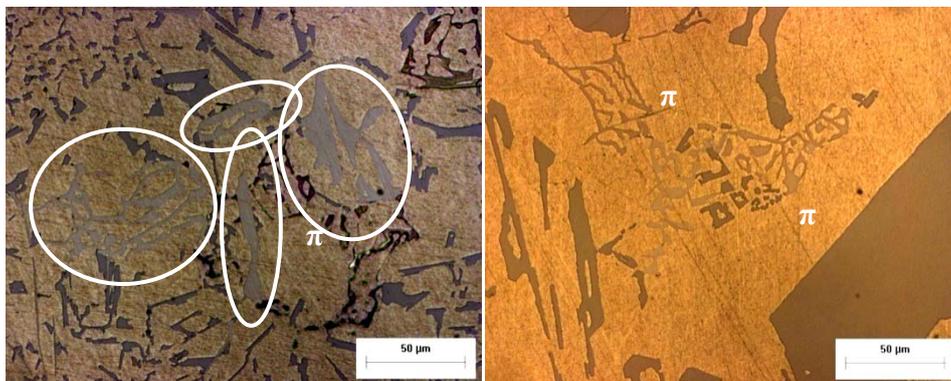
E' evidente che questi composti intermetallici, a causa della morfologia appuntita, agiscono come concentratori di sforzi. Essi riducono quindi le proprietà del materiale dal punto di vista statico, riducendo duttilità, resistenza meccanica e tenacità a frattura; inoltre, per quanto riguarda il comportamento a fatica, essi paiono avere un doppio ruolo, in quanto in alcuni casi ostacolano la propagazione della cricca e quindi aumentano la vita a fatica del materiale, spesso invece favoriscono essi stessi la nucleazione delle cricche. Considerando poi che durante la solidificazione essi costituiscono elemento nucleante per porosità ed impediscono l'alimentazione interdendritica, in complesso la loro presenza all'interno del materiale è estremamente indesiderata. Vi sono poi altri intermetallici, la cui formazione è sempre legata alla presenza del ferro, caratterizzati da morfologia completamente differente, meno incisivi dal punto di vista dell'influenza sulle proprietà meccaniche (alle volte essi possono addirittura

apportare alcuni miglioramenti). È il caso delle fasi  $\alpha$ , caratterizzate da una tipica morfologia chiamata “*chinese script*”. Esse sono il risultato della combinazione di alluminio, ferro e silicio nella stechiometria  $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}$ . Se in lega è presente un sufficiente tenore di manganese, è possibile che avvenga la formazione di un composto simile dal punto di vista morfologico (infatti anch'esso viene denominato  $\alpha$ ), dalla stechiometria  $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ . Tra gli effetti benefici indotti da questo costituente strutturale, vi è la capacità di inibire la formazione di fasi  $\beta$ , in quanto il ferro presente viene utilizzato per generare appunto le morfologie *chinese script*. Si riportano in Fig. 105 alcuni esempi di fasi  $\alpha$  rilevate nell'osservazione dei campioni.

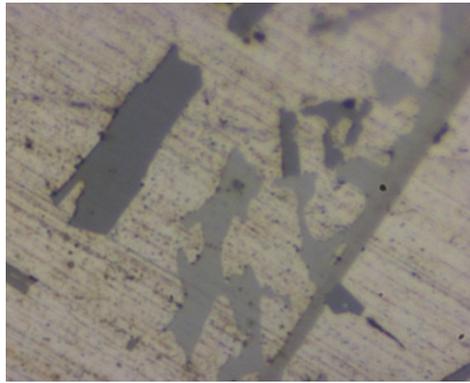


**Fig. 105:** Intermetallici rilevati nei campioni 13A (sin, ingr. 50x0,5) e 14A (dx, ingr. 20x0,5)

Poiché in lega è presente anche il magnesio, sono stati individuati altri intermetallici, definiti fasi  $\pi$ . Essi sono caratterizzati dalla stechiometria  $\text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$  e da una morfologia che può variare dalla *chinese script* ad una più compatta e regolare (Fig. 106). Come riportato in letteratura, sono stati osservati spesso in associazione alle fasi  $\beta$ , come si può vedere in Fig. 106 e Fig. 107.



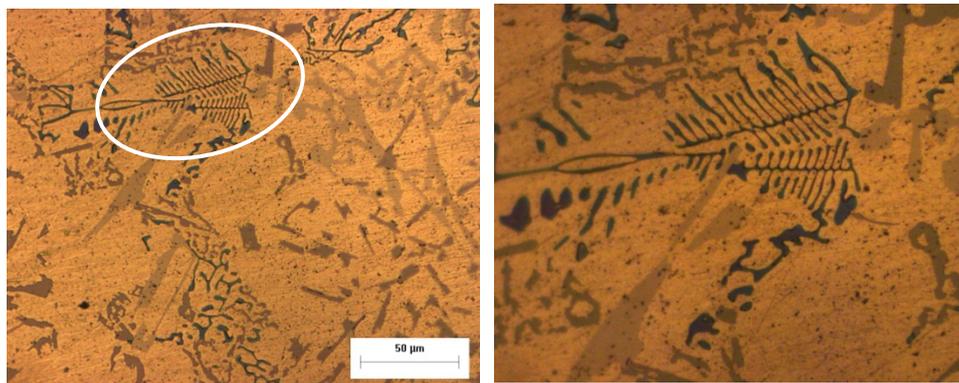
**Fig. 106:** Fasi  $\pi$  rilevate nei campioni 20A (sin, ingr. 50x0,5) e 20B (dx, ingr. 50x0,5)



**Fig. 107: Fase  $\pi$  in associazione ad un intermetallico  $\beta$  rilevati nel campione 18B (ingr. 100x0,5)**

Oltre a queste classiche morfologie ben riconoscibili, ne sono state osservate altre di difficile identificazione.

E' il caso del costituente mostrato in Fig. 108: esso risulta in morfologia simile alla *chinese script* in cui si presentano le fasi  $\alpha$ , ma a differenza di queste, presenta un colore iridescente blu scuro. Secondo l'Atlante metallografico delle leghe di alluminio da fonderia, senza attacco metallografico, questa colorazione è caratteristica dell'intermetallico  $Mg_2Si$ . Generalmente però questo precipitato si presenta con una morfologia più regolare e compatta. Per identificare con certezza la fase, sarebbe quindi necessaria un'analisi EDS.



**Fig. 108: Composto intermetallico di dubbia identificazione individuato nel campione 19B (sin, ingr. 50x0,5; dx, ingr. 100x0,5)**

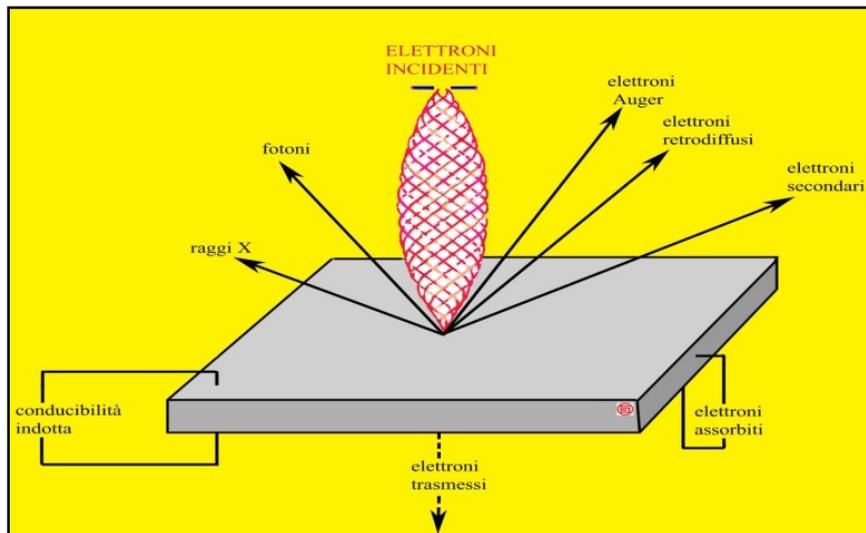
## 6.7 *Analisi SEM/EDS*

### 6.7.1 *Il microscopio elettronico a scansione*

Lo strumento utilizzato per verificare la presenza di nano-particelle all'interno del materiale prodotto è il microscopio elettronico a scansione, il cui acronimo inglese è SEM. Esso consente di ottenere ingrandimenti molto più elevati di quelli ottenibili con microscopio ottico, raggiungendo anche i 100000X. Questo risultato è reso possibile grazie al principio di funzionamento della strumentazione, basato sull'impiego di un fascio elettronico per l'analisi della superficie del campione. In particolare, ciò che permette di raggiungere tali ingrandimenti è la capacità del microscopio di generare fasci caratterizzati da lunghezza d'onda variabile. Essa è correlata all'energia degli elettroni incidenti, che può variare tra i 3 e i 200keV. Solitamente, però, per le indagini di routine vengono impiegati valori di energia tra i 10 e i 30 keV. Il fascio elettronico prodotto viene utilizzato per eseguire una scansione della superficie del campione da osservare. In risposta a tale sollecitazione, gli strati più esterni del materiale su cui viene indirizzato il fascio, emettono a loro volta radiazioni, grazie all'energia conferita dal fascio incidente. Attraverso un rivelatore ed un'opportuna strumentazione di modulazione, è possibile ricostruire la superficie in esame: ogni pixel del monitor è associato ad un punto del campione. L'energia degli elettroni emessi dalla superficie influenza la luminosità di ciascun punto: al crescere della distanza tra la superficie ed il rivelatore, l'energia di ciascun elettrone diminuisce e questo determina la profondità di campo: le zone più avvallate del campione vengono quindi visualizzate come più buie, mentre le creste hanno una maggiore luminosità. La sorgente del fascio primario è una sorgente elettronica termoionica, costituita da un filamento di tungsteno, ai cui capi viene applicata una differenza di potenziale variabile, in modo che circoli corrente al suo interno: tale corrente, per effetto Joule, fa in modo che il filo si scaldi. Il filamento è dimensionato in modo tale per cui la temperatura massima viene raggiunta in corrispondenza della punta, luogo in cui avviene l'emissione degli

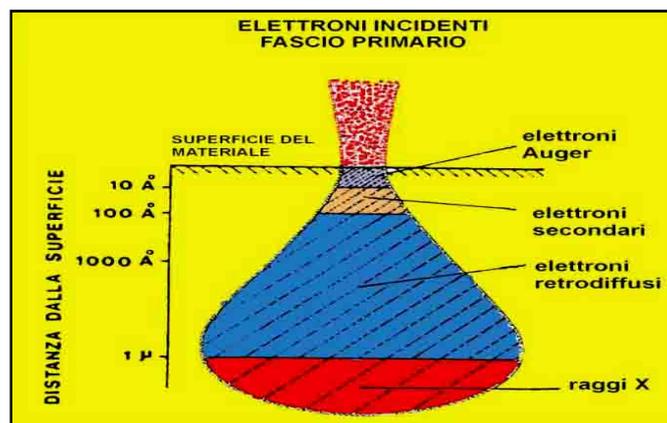
elettroni che compongono il fascio primario. La risoluzione massima viene raggiunta in corrispondenza del fascio elettronico caratterizzato dal minor diametro ottenibile.

L'interazione tra fascio incidente (o primario) e il campione, produce diverse emissioni secondarie: elettroni, raggi X e fotoni (Fig. 109).



**Fig. 109: Radiazioni prodotte dall'interazione tra gli elettroni incidenti e il materiale di cui è costituito il campione [2]**

Ciascuna di queste radiazioni è caratteristica di un particolare strato di materiale (Fig. 110).



**Fig. 110: Strato di provenienza delle diverse radiazioni emesse [2]**

Gli elettroni secondari sono caratterizzati da una distribuzione continua di valori inferiori a 50eV: trattandosi di valori bassi, solo gli elettroni prossimi alla superficie sono in grado di emergere dal materiale, ed è possibile ricavare informazioni morfologiche unicamente sullo strato superficiale del

campione (fino ad un valore massimo di profondità di circa 100Å). Gli elettroni retro-diffusi sono invece caratterizzati da energie prossime a quelle degli elettroni incidenti, ragione per cui hanno la possibilità di emergere anche dagli strati più profondi del materiale (all'incirca fino ad un micron di profondità). I raggi X, infine, vengono prodotti grazie al fatto che quando un elettrone passa accanto ad un nucleo atomico, esso viene deviato dal campo elettrico del nucleo, e viene prodotta una radiazione X, caratterizzata da una lunghezza d'onda variabile, la cui energia è direttamente correlata al numero atomico del materiale che l'ha emessa. Su questo fenomeno di basa la spettroscopia a dispersione di energia (EDS – *Energy Dispersion Spectroscopy*): grazie ad un opportuno rivelatore, è possibile capire quali elementi chimici sono presenti sulla superficie del campione. Il funzionamento del SEM prevede necessariamente di realizzare il vuoto nella camera in cui viene inserito il campione da osservare, poichè è necessario garantire agli elettroni primari un libero cammino medio sufficiente, che permetta loro di viaggiare dalla sorgente alla superficie del campione.

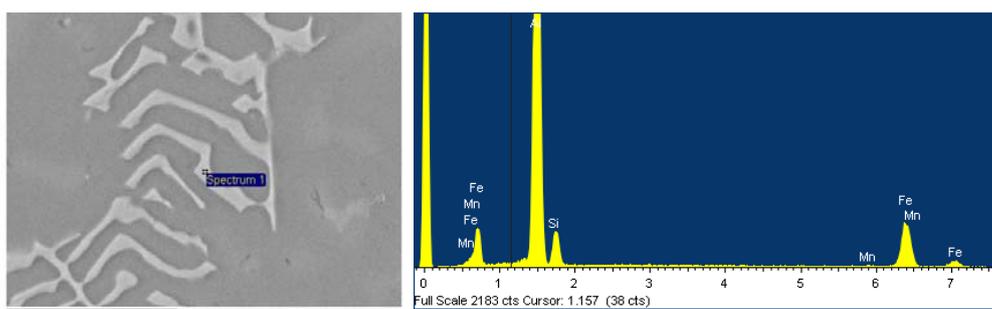
### 6.7.2 *Analisi SEM/EDS del materiale prodotto*

Tramite l'utilizzo del microscopio elettronico a scansione è stato possibile ricercare l'allumina all'interno del materiale prodotto. E' necessario fare però una premessa a quanto segue: a questa fase dello sviluppo del processo non è nota la quantità di allumina prodotta, come non sono note nemmeno le modalità in cui essa si trova dispersa all'interno della matrice: potrebbe presentarsi in particelle singole, piccoli agglomerati, o film. L'utilizzo del microscopio a scansione consente sì di osservare fino alla scala nanometrica il campione in oggetto, ma la ricerca di nano-particelle in quantità presumibilmente limitata all'interno di una matrice massiva di metallo è qualcosa di particolarmente complicato, poiché le probabilità di rilevare tali dispersoidi è direttamente proporzionale alla quantità di particelle prodotte. Oltre alla ricerca dell'allumina, l'analisi EDS ha consentito di identificare

con certezza alcuni costituenti microstrutturali già individuati qualitativamente mediante microscopia ottica: è il caso degli intermetallici, del silicio primario formatosi all'interfaccia tra crogiolo ed alluminio, così come della fase eutettica.

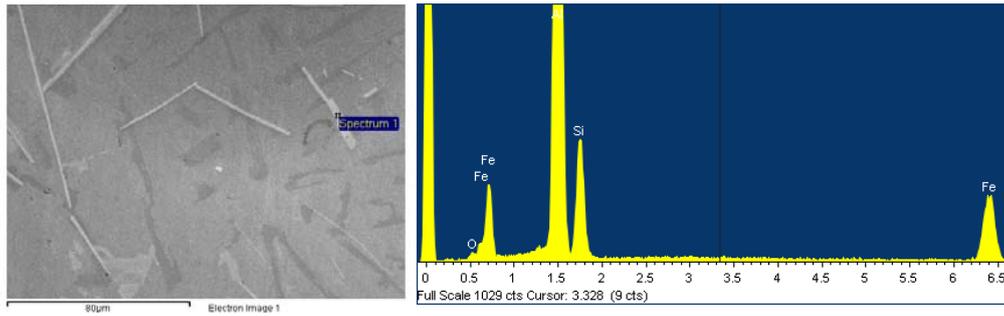
### 6.7.2.1 Intermetallici

Sulla superficie del campione sono stati osservati alcuni composti intermetallici, la cui tipica morfologia era stata riscontrata anche nel corso della analisi metallografiche. Attraverso l'analisi EDS, è stato possibile identificare con certezza la composizione chimica degli stessi, confermando i risultati tratti dall'osservazione delle micrografie ottiche. Innanzitutto, sono state individuate le fasi  $\alpha$  *chinese script*. Esse, come detto, possono essere costituite da diverse possibili combinazioni di elementi chimici, pur presentando una morfologia simile. Si riporta di seguito il caso di una fase  $\alpha$  costituita da Al, Fe, Mn e Si (Fig. 111). Si ricorda che molti composti intermetallici non sono caratterizzati da una stechiometria esatta.



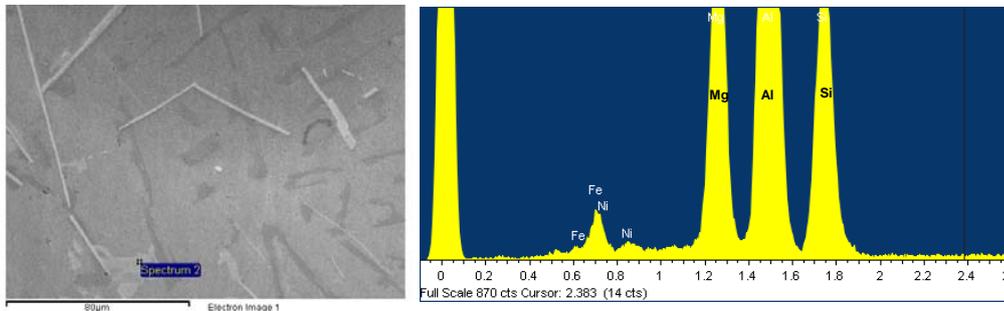
**Fig. 111: Immagine SEM di un intermetallico  $\alpha$ , con spettro EDS in cui sono visibili e picchi relativi ad Al, Fe, Mn, Si**

Per quanto riguarda gli intermetallici  $\beta$ , essi presentano la classica composizione Al, Fe, Si (Fig. 112)



**Fig. 112: Immagine SEM di un intermetallico  $\beta$ , con spettro EDS in cui sono visibili e picchi relativi ad Al, Fe, Si**

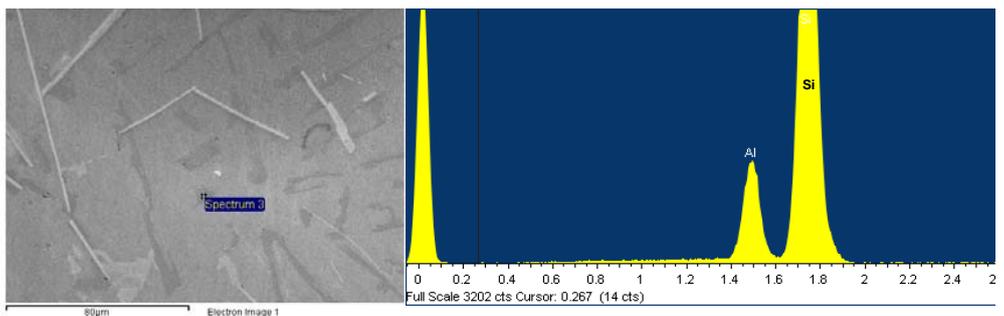
Nella precedente area di interesse è stata individuata anche una fase  $\pi$ , in associazione ad un intermetallico  $\beta$ . Lo spettro EDS (Fig. 113, dx) consente di identificarla con certezza, poiché i picchi sono relativi ad Al, Fe, Mg e Si.



**Fig. 113: Immagine SEM di un intermetallico  $\pi$ , con spettro EDS in cui sono visibili e picchi relativi ad Al, Fe, Mg, Si**

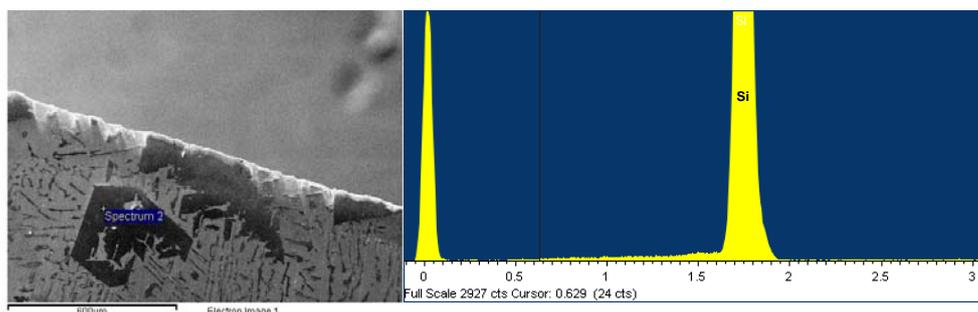
### 6.7.2.2 Eutettico

L'eutettico, perfettamente riconoscibile nella morfologia, viene identificato dai picchi dello spettro relativi ad Al e Si (Fig. 114).



**Fig. 114: Immagine SEM in cui lo spettro è stato eseguito sull'eutettico, contenente alluminio e silicio**

### 6.7.2.3 Silicio primario

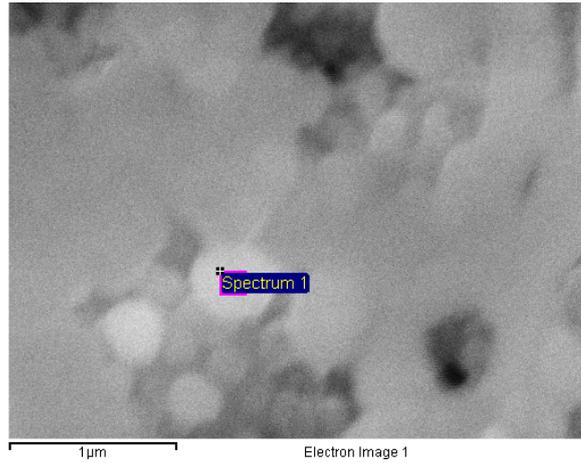


**Fig. 115: Spettro EDS eseguito su un cristallo di silicio primario per confermarne l'identificazione**

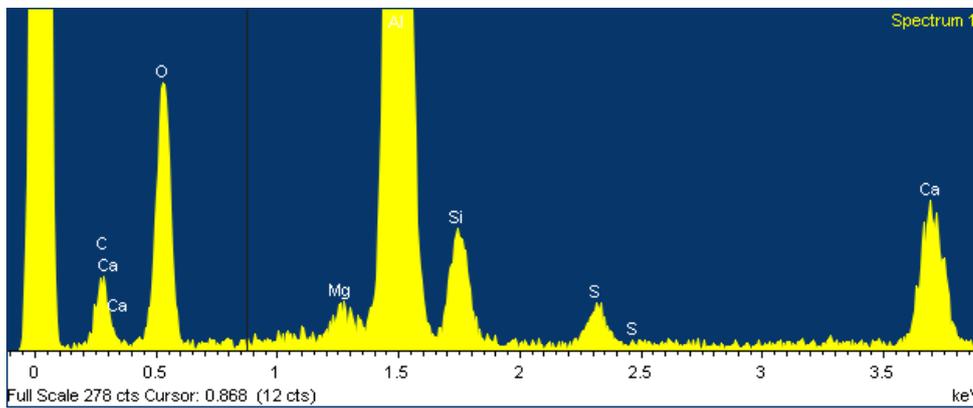
Per confermare la presenza del silicio primario, individuato in alcuni campioni in corrispondenza dell'interfaccia alluminio – crogiolo, sono stati analizzati gli spettri EDS relativi ai cristalli presenti in superficie (Fig. 115). Essi risultano caratterizzati dal solo silicio (Fig. 115, dx), perciò viene confermata senza ombra di dubbio la loro identificazione.

### 6.7.2.4 Allumina

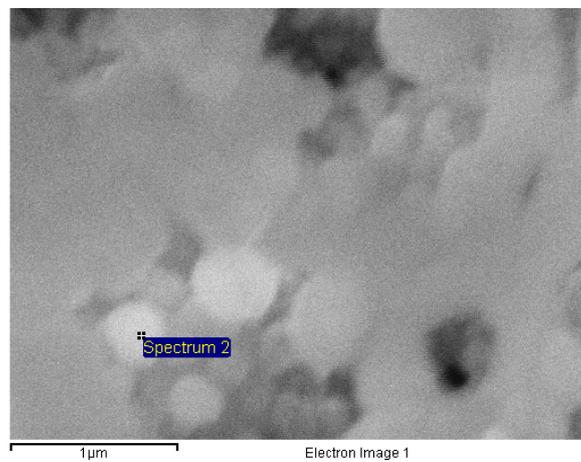
L'osservazione più interessante riguarda l'individuazione in un alcuni campioni (13B e 19B) di alcuni agglomerati di particelle sferiche. Sono stati eseguiti diversi spettri EDS sulle particelle, che sono risultate composte da alluminio ed ossigeno (Fig. 116 - Fig. 123). L'analisi EDS consente anche di quantificare gli atomi, per ogni specie chimica, presenti nell'area interessata dall'analisi. Il rapporto teorico tra atomi di ossigeno ed alluminio nell'allumina è pari a 1,5, poiché che la sua formula chimica è  $Al_2O_3$ . In tutti i casi riscontrati nei campioni, il rapporto risulta essere praticamente coincidente a quello teorico (in alcuni casi leggermente inferiore,  $1,46 \div 1,49$ , in altri casi leggermente superiore, 1.6): è quindi possibile affermare con certezza che le particelle presenti siano costituite da ossido di alluminio.



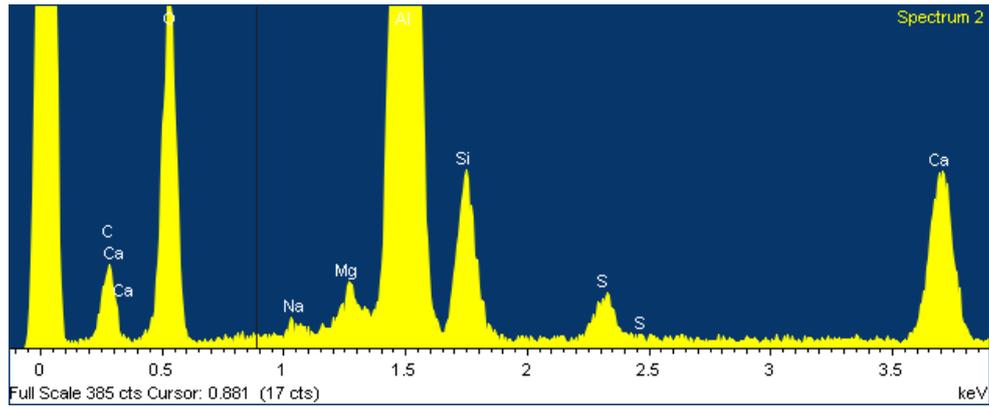
**Fig. 116: Immagine SEM dell'allumina particellare individuata nel campione 13B**



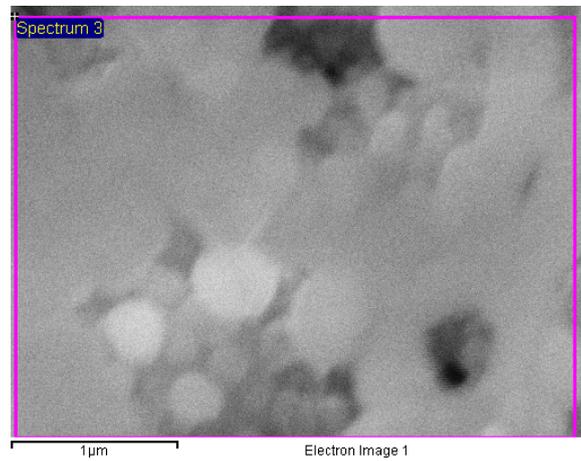
**Fig. 117: Spettro EDS relativo all'area indicata con "Spectrum 1" nell'immagine precedente, in cui si riconoscono i picchi di alluminio ed ossigeno**



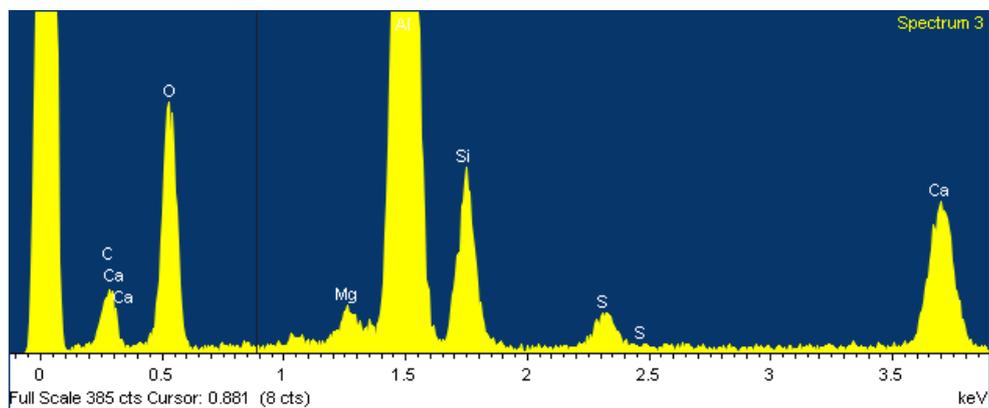
**Fig. 118: Immagine SEM dell'allumina particellare individuata nel campione 13B con riferimento all'area di interesse dello spettro EDS di Fig. 119**



**Fig. 119:** Spettro EDS relativo all'area indicata con "Spectrum 2" nell'immagine precedente, si notino anche qui i picchi di alluminio ed ossigeno

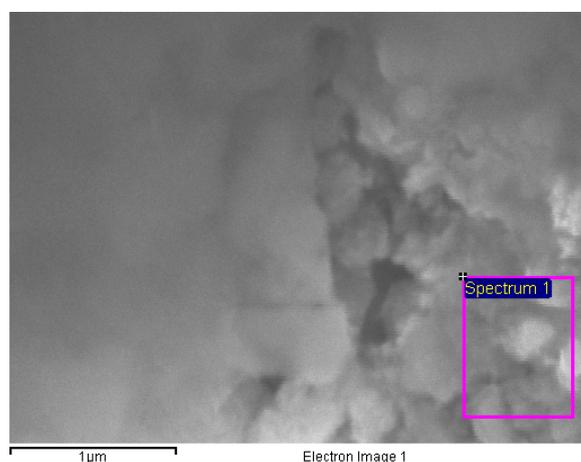


**Fig. 120:** Stessa immagine SEM in cui si è estesa l'area di interesse per l'analisi EDS

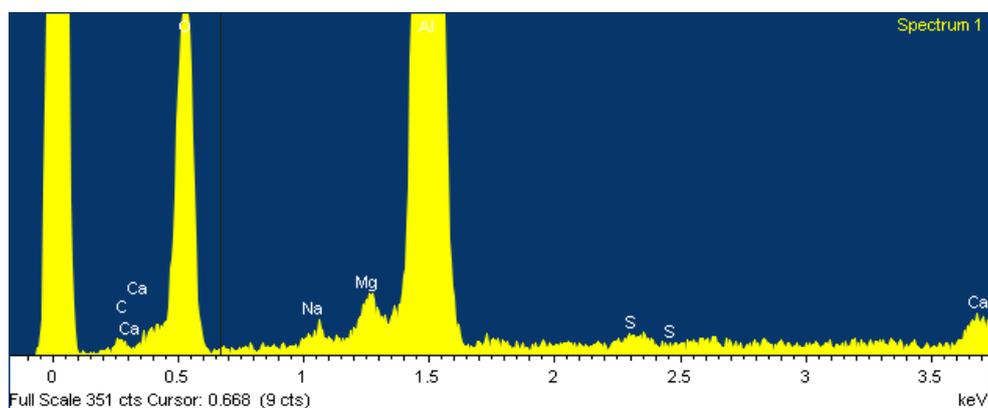


**Fig. 121:** Spettro EDS relativo allo "Spectrum 3", per verificare la composizione dell'intera area di interesse

Dalle precedenti immagini è possibile verificare che tutte le particelle osservate nell'area di interesse mostrata in Fig. 120 sono costituite da allumina. Per quanto riguarda le dimensioni delle particelle, esse risultano abbastanza variabili; tuttavia, le particelle più grandi presentano un diametro di circa 500nm. Dalle immagini precedenti è evidente come le particelle risultino agglomerate le une alle altre. Tale caratteristica si è presentata anche nel campione 19B, in cui sono state individuate particelle di allumina caratterizzate da una forma meno regolare (Fig. 122), la cui dimensione risulta inferiore a 500nm. Anche in questo caso, il rapporto tra gli atomi di ossigeno ed alluminio corrisponde circa al valore teorico di 1,5.



**Fig. 122: Immagine SEM dell'allumina individuata nel campione 19B, la cui morfologia è più irregolare di quella individuata in precedenza**



**Fig. 123: Spettro EDS relativo all'area di interesse "Spectrum 1" indicata nell'immagine precedente**

## 6.8 Prove di microdurezza

### 6.8.1 Cenni sulle prove di durezza

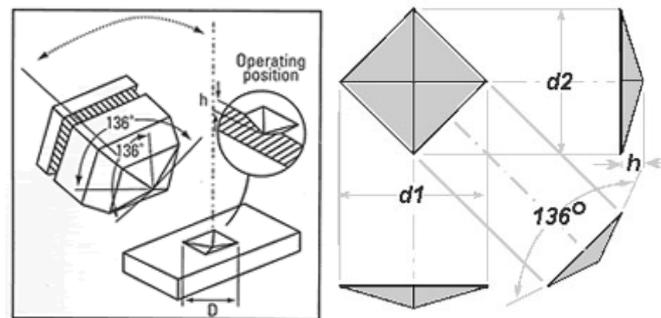
I metodi solitamente impiegati per la misura di durezza si basano sulla produzione di un'impronta sulla superficie metallica e sul rilevamento delle sue dimensioni. In questo modo è possibile quantificare la resistenza del materiale alla penetrazione di un corpo solido. L'impronta viene generata dall'applicazione di un carico noto, esercitato sulla superficie da caratterizzare tramite un penetratore teoricamente indeformabile (esso è realizzato in acciaio temprato, carburo di tungsteno o diamante). Il penetratore può assumere forme diverse: sfera, piramide o cono, a seconda della prova specifica. La misura dell'impronta deve essere rilevata in relazione ad uno specifico penetratore e ad un carico predeterminato.

Le prove di durezza per penetrazione possono essere suddivise tra:

- prove di macrodurezza, quando l'impronta generata dal penetratore coinvolge un cospicuo volume di materiale, e la resistenza del medesimo è causata dall'insieme dei cristalli appartenenti ai vari costituenti della lega metallica, ciascuno dei quali contribuisce in modo differente. In questo caso i carichi applicati dal penetratore possono variare da 10 N fino a 50 kN e l'impronta è visibile ad occhio nudo.
- prove di microdurezza, in cui l'impronta prodotta dal penetratore interessa un piccolissimo volume di materiale o addirittura un solo grano cristallino. L'impronta è visibile soltanto tramite un microscopio ed il carico applicato dal penetratore, in genere, non supera i 10N. Il basso valore del carico rende non più trascurabile il ritorno elastico del materiale, pertanto le prove di microdurezza non sono normalizzate ed i valori ottenuti hanno validità solamente come dato di confronto.

## 6.8.2 Le prove di microdurezza Vickers e Knoop

Tra le misure di microdurezza è possibile distinguere tra prove Vickers e Knoop. Per quanto riguarda la misura della microdurezza Vickers, si utilizza un penetratore con geometria simile a quella adoperata per la corrispondente macrodurezza, ossia una piramide a base quadrata con angolo al vertice fra due lati di  $136^\circ \pm 0,5^\circ$ , con le diagonali nominalmente uguali (Fig. 124).

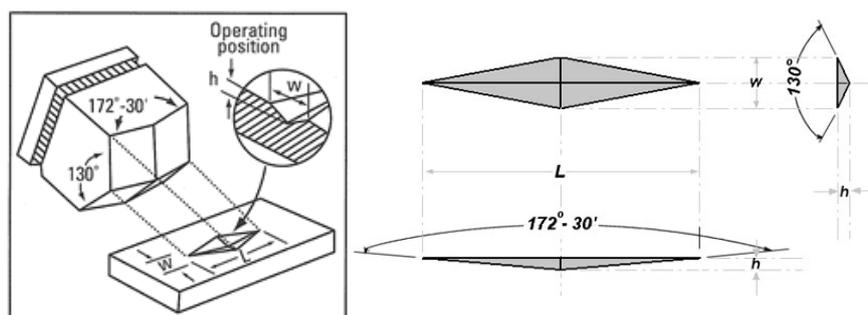


**Fig. 124: Penetratore ed impronta relativi alla misura della micro durezza Vickers [3,4]**

Il valore della microdurezza Vickers è determinato dalla seguente relazione

$$HV = 1,854 \frac{P}{d^2}$$

in cui P è il carico applicato (espresso in kg), d la lunghezza delle diagonali, o la media tra esse. Per svolgere la prova di microdurezza Vickers, è necessario che lo spessore minimo del provino o dello strato superficiale di cui si vuole misurare la microdurezza non sia inferiore a 1,5 volte la diagonale d'impronta. Nel caso della microdurezza Knoop, il penetratore è costituito da diamante, ed è caratterizzato da diagonali di lunghezze differenti: l'impronta così generata presenta una forma tipicamente romboedrica, come è riscontrabile in Fig. 125:



**Fig. 125: Penetratore ed impronta relativi alla misura della microdurezza Knoop [3,4]**

La microdurezza Knoop viene calcolata tramite la relazione

$$HK = 14,228 \frac{P}{d^2}$$

in cui con P viene indicato il carico in kg e con d la lunghezza della diagonale maggiore dell'impronta.

### 6.8.3 Prove di microdurezza Vickers sul materiale prodotto

Le prove di microdurezza sul materiale prodotto sono state realizzate tramite microdurometro Vickers, con un carico di 10 grammi. Per effettuare la prova di microdurezza, è stato utilizzato un microscopio ottico, collegato al software della macchina di prova (Fig. 126 sin), che ha consentito di scegliere la porzione del campione in cui realizzare l'impronta (Fig. 126 dx). In questo modo è stato possibile selezionare come zone d'interesse l'alluminio primario, in cui si riteneva possibile la presenza delle eventuali particelle di rinforzo. Le seguenti misure sono riferite solo a questo costituente strutturale.

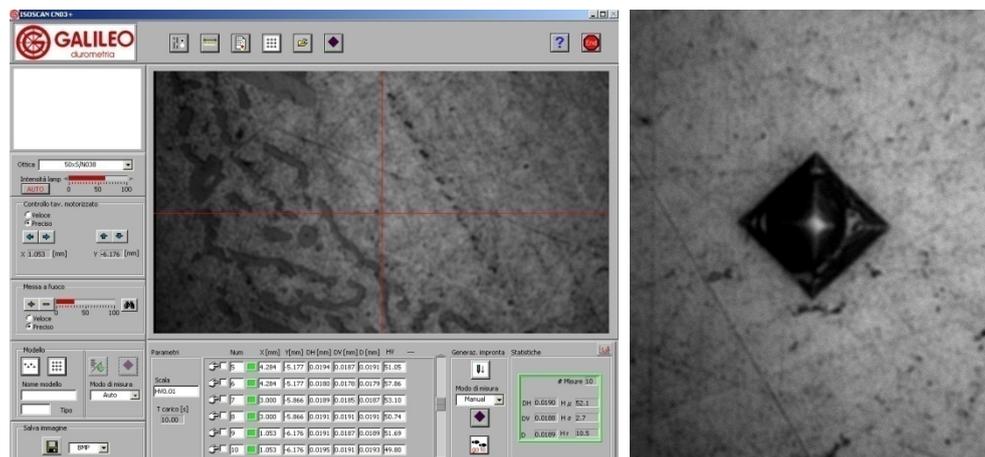


Fig. 126: Software del micro durometro (sin), che consente di scegliere il punto in cui eseguire l'impronta (indicato dall'intersezione delle linee rosse) ed esempio di impronta realizzata con carico di 10g (dx)

Una volta eseguita l'impronta, il software consente di selezionare manualmente attraverso apposito strumento le diagonali di misura. Automaticamente ne viene calcolata la media, e da questa si ottiene la misura di durezza. Si riportano di seguito i risultati delle prove di

microdurezza svolte sui campioni relativi alla lega A356 e sull'alluminio puro. Ciascun valore riportato, corrispondente ad un campione, è ottenuto come media di 10 valori di microdurezza campionati in modo casuale sull'intera superficie del provino metallografico.

### 6.8.3.1 Prove di microdurezza sui campioni con matrice in A356

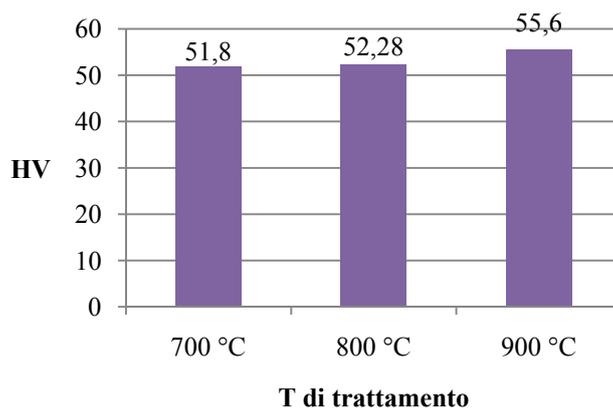
I dati elencati in Tabella 11 sono da confrontare con il campione 23, contrassegnato da un asterisco, ad indicare il fatto che, non essendo stato trattato con iniezione di gas, svolge la funzione di bianco.

<i>Campione</i>	<i>HV</i>	<i>Dev.standard</i>
14B	<b>51.4</b>	3.1
16B	<b>55.3</b>	4.5
17B	<b>48.7</b>	4.9
18A	<b>49.7</b>	5.8
19A	<b>49.5</b>	4.4
20B	<b>49.6</b>	3.3
20A	<b>53.2</b>	6
21A	<b>59.4</b>	7.1
21B	<b>47.2</b>	4.4
22A	<b>55.6</b>	4.9
22B	<b>50.9</b>	4
26B	<b>55.14</b>	3.2
* 23A	<b>55</b>	3.5

**Tabella 11: Prove di microdurezza Vickers su matrici in A356**

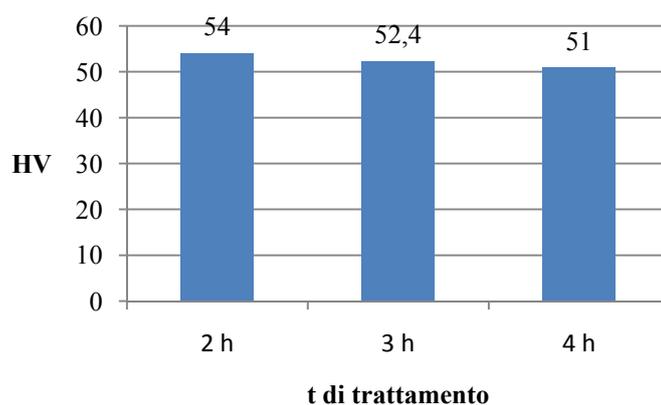
I valori di microdurezza relativi ai campioni trattati risultano distribuiti attorno al valore di riferimento. La deviazione standard non è trascurabile, soprattutto in alcuni campioni in cui raggiunge valori considerevoli. Ciò si è osservato soprattutto nel campione 21A, caratterizzato da una microdurezza media particolarmente elevata e da una deviazione standard altrettanto elevata. Per verificare il valore medio misurato, le prove sono state svolte anche sul campione 21B, che al contrario ha mostrato un valore medio inferiore rispetto al bianco. Poiché l'allumina individuata tramite microscopia SEM è caratterizzata da modeste quantità, è ragionevole

ipotizzare che le variazioni di durezza rispetto al bianco siano state indotte piuttosto dalle condizioni di temperatura e tempo di trattamento, che potrebbero aver influenzato ad esempio la quantità di intermetallici precipitati sottostanti l'area di prova, così come la presenza di un eutettico più o meno sviluppato a causa della quantità di silicio più o meno elevata proveniente dall'esterno. Può essere di interesse raggruppare i valori di microdurezza a seconda della temperatura di trattamento (Grafico 1):



**Grafico 1: Influenza della temperatura di trattamento sulla microdurezza**

È possibile notare che, all'aumentare della temperatura di trattamento viene rilevato un leggero incremento nel valore misurato di microdurezza. Un ulteriore trend è riscontrabile nel Grafico 2, in cui si analizzano i dati riordinati in base al tempo di trattamento:



**Grafico 2: Influenza del tempo di trattamento sulla microdurezza**

Pare quindi che aumentare il tempo di trattamento produca una leggera diminuzione del valore di microdurezza. Come anticipato, in realtà, questi

trend d'influenza sono difficilmente correlabili alla quantità di allumina, presente nei campioni in quantità troppo ridotte per poter fare questo tipo di valutazione. Al contrario, è plausibile ipotizzare che le variabili temperatura e tempo influenzino le condizioni di solidificazione del materiale e la sua microstruttura, ed in ultima analisi le sue proprietà meccaniche.

### 6.8.3.2 Prove di microdurezza sui campioni con matrice in Al

Si elencano in Tabella 12 i risultati delle prove di microdurezza eseguiti sui campioni ottenuti a partire da alluminio puro.

<i>Campione</i>	<i>HV</i>	<i>Dev.standard</i>
11	<b>48.7</b>	6.6
13	<b>50.3</b>	2.9
25	<b>53</b>	2.7
* 24	<b>52.1</b>	2.9

**Tabella 12: Prove di microdurezza Vickers su matrici in Al puro**

Si può osservare che in questo caso i valori di durezza sono molto vicini a quelli del campione di confronto, indicato con l'asterisco. Ad eccezione del campione 11, che presenta una deviazione standard abbastanza elevata, gli altri campioni presentano una bassa dispersione dei dati. Ciò può essere correlato al fatto che, trattandosi di alluminio puro la quantità di intermetallici presenti è inferiore rispetto ai campioni in cui la matrice era costituita dalla A356. Analogamente, anche l'eutettico (seppur indotto dal silicio proveniente dall'esterno) è presente in quantità inferiori. Per questo motivo, è meno probabile che sotto l'area soggetta a misura sia presente una fase mediamente più dura della matrice. Anche nel caso di questa serie di campioni, non avendo riscontrato sufficiente allumina, non è possibile fare correlazioni tra fase di rinforzo presente e microdurezza del materiale.

## 6.9 Conclusioni - Capitolo 6

Nel corso di questa attività sperimentale di tesi, sono state eseguite prove di trattamento *in situ* su alluminio puro e sulla lega A356, con lo scopo di implementare in via preliminare un processo di *gas bubbling*. L'idea alla base del processo è l'impiego di aria secca come fase gassosa, il cui ossigeno dovrebbe combinarsi con l'alluminio presente nella matrice, in modo tale da generare come prodotto di reazione una fase di rinforzo ceramica costituita da allumina. Le prove sono state eseguite variando alcuni parametri, quali temperatura, tempo di processo e portata d'aria. I campioni soggetti a trattamento sono stati osservati tramite microscopia ottica, che ha consentito di realizzare un'analisi della microstruttura del materiale prodotto. Attraverso le analisi SEM/EDS è stato possibile individuare una piccola quantità di allumina presente in alcuni campioni. Essa risulta caratterizzata da morfologia particellare sferica o leggermente più irregolare. Le particelle di allumina prodotte presentano una dimensione massima di circa 500nm di diametro, e risultano agglomerate in *cluster* all'interno della matrice. Per questa ragione è auspicabile in futuro l'implementazione di un sistema di agitazione, che consenta alle particelle formatesi durante il trattamento di disperdersi all'interno del fuso. L'allumina è stata rilevata solamente in alcuni campioni, ed in quantità troppo basse per poter correlare la sua formazione alle variabili di processo. Tuttavia, si è notato che la variabile temperatura svolge un ruolo importante: l'allumina è stata individuata solo su campioni trattati con temperatura minima di 800°C. Per capire più chiaramente l'influenza di questa variabile di processo è necessario eseguire ulteriori approfondimenti sperimentali, che potrebbero consentire l'ottimizzazione della combinazione termodinamica-cinetica di reazione. Si potrebbe inoltre prendere in considerazione lo studio di eventuali elementi catalizzatori, che potrebbero essere d'aiuto a questo scopo. Infine, sono state svolte prove di microdurezza sui campioni, ma anche in questo caso è difficile correlare i risultati ottenuti al trattamento *in*

*situ* eseguito. E' ragionevole ipotizzare che la microdurezza sia stata maggiormente influenzata dalla microstruttura indotta sul materiale dalle temperature, dai tempi di trattamento e dalle condizioni di solidificazione, piuttosto che dalla fase di rinforzo generata dal trattamento.

## *Bibliografia - Capitolo 6*

- [1] [www.doitpoms.ac.uk](http://www.doitpoms.ac.uk)
- [2] SEM: Scanning electron microscope
- [3] [www.instron.us](http://www.instron.us)
- [4] [www.struers.com](http://www.struers.com)



## Capitolo 7

### *Produzione di compositi tramite tecniche ex-situ*

---

#### 7.1 *Introduzione*

Per quanto riguarda le tecniche ex-situ, è stata valutata la possibilità di ottenere un'uniforme dispersione delle particelle attraverso l'utilizzo di agitatore meccanico, di ultrasuoni o di entrambe le tecniche simultaneamente. Per tale ragione sono stati effettuati alcuni tentativi preliminari di produzione del composito, che hanno evidenziato la scarsa efficacia del *capsulate method* nell'inserire una sufficiente frazione di particelle di rinforzo. Sono state inoltre sviluppate in fase preliminare alcune tecniche alternative di *particle feeding*. La ricerca ha previsto le seguenti fasi sperimentali:

- Definizione dei requisiti d'impianto
- Progettazione di massima di un sonotrodo
- Scelta dell'impianto ultrasonico
- Caratterizzazione delle nano-polveri di rinforzo
- Produzione del materiale
- Analisi metallografica
- Prove di durezza Brinell
- Analisi SEM/EDS

## 7.2 *Composizione della matrice utilizzata*

La lega di alluminio utilizzata nello studio è una classica lega da fonderia Al-Si-Mg in grado di garantire temperature di liquidus basse ed una ottima fluidità, utili in fase di produzione del composito. La composizione nominale della lega impiegata è riportata in Tabella 13:

Al	Si	Mg	Mn	Fe	Cu	Ti	Zn	Ni
Rim.	7,00%	0,38%	0,05% Max	0,15% Max	0,03%	0,12%	0,05%	0,05%

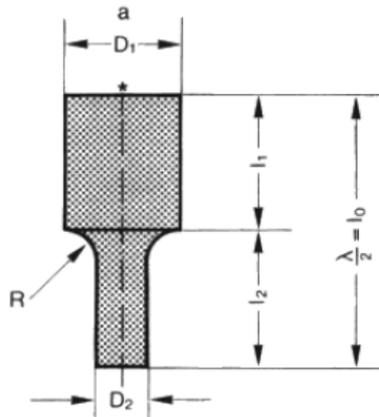
**Tabella 13: Composizione della matrice (A356)**

## 7.3 *Strumentazione per il trattamento ultrasonico*

I generatori di ultrasuoni sono attualmente impiegati in molti campi, non necessariamente metallurgici: si pensi ad esempio al lavaggio dei componenti con onde ultrasoniche, al degasaggio di soluzioni in ambito chimico, oppure alle saldatrici per materie plastiche, che a volte impiegano proprio le onde ultrasoniche per unire componenti costituiti da polimeri termoplastici; gli ultrasuoni, inoltre, vengono impiegati in alcune macchine di taglio per materiali metallici. Il generatore di ultrasuoni è dunque facilmente reperibile, ma è poi indispensabile saper abbinare ad esso il sonotrodo, che è la parte più “delicata” dell'impianto. Tale componente, infatti, deve essere accuratamente dimensionato in modo tale da indurre all'interno del bagno fuso onde caratterizzate da una determinata ampiezza, necessaria per rendere efficiente il trattamento ultrasonico. Si è pensato in un primo momento di acquistare un generatore, per poi abbinare allo stesso un sonotrodo progettato ad hoc e realizzato in laboratorio. A tale scopo è stato innanzitutto realizzato un primo studio per capire il funzionamento del sonotrodo stesso e delle varie parti della macchina, per poterne definire in seguito la geometria.

### 7.3.1 Studio di massima di un sonotrodo stepped

Essendo un componente molto delicato, viene spesso consigliato di eseguire un primo tentativo progettuale su di una geometria non troppo complicata (Fig. 127): il sonotrodo caratterizzato da questa forma viene solitamente definito *stepped*.



**Fig. 127: Sonotrodo *stepped* e sue grandezze caratteristiche [1]**

Per procedere con un primo dimensionamento, è innanzitutto necessario conoscere l'ampiezza della vibrazione che viene fornita dal booster,  $\varepsilon_3$ . A questo punto, se si suppone che l'accoppiamento tra booster e sonotrodo sia ideale, si impone l'uguaglianza tra le relative ampiezze di vibrazione:

$$\varepsilon_3 = \varepsilon_1$$

Si impone poi il diametro di uscita del sonotrodo  $D_2$ , corrispondente alla parte che viene immersa nel metallo fuso (questo parametro è dunque una variabile definibile in base alle esigenze dimensionali); in seguito si calcola il fattore  $\beta$ , ossia il rapporto tra l'ampiezza in uscita al sonotrodo,  $\varepsilon_2$ , necessaria per il trattamento ultrasonico, e l'ampiezza di ingresso:

$$\beta = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}$$

Anche la variabile  $\varepsilon_2$ , analogamente a  $D_2$ , è da imporre a seconda dell'intensità ultrasonica che si vuole ottenere, in base al mezzo fluido che si va da elaborare, ed in base alla frequenza di lavoro del generatore.

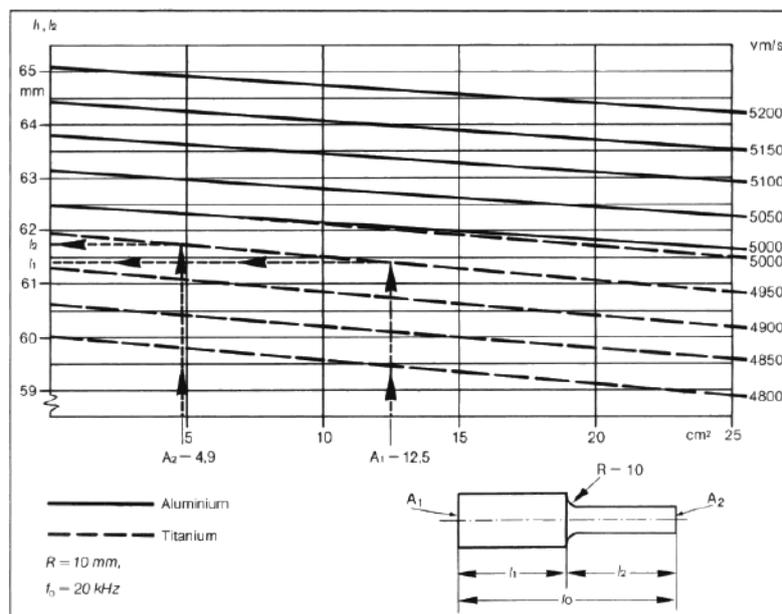
Dalla precedente relazione, considerando che  $\beta$  è anche il rapporto tra le rispettive sezioni, è possibile calcolare il diametro necessario  $D_1$  all'ingresso del sonotrodo:

$$D_1 = \sqrt{\beta D_2^2}.$$

Le sezioni di ingresso e di uscita sono quindi ora facilmente ottenibili come

$$A_1 = \pi R_1^2 \quad \text{e} \quad A_2 = \pi R_2^2$$

Ora, facendo riferimento al materiale di cui è costituito il sonotrodo (il grafico riportato in Fig. 128 riporta i dati relativi ad alluminio e titanio), è possibile ricavare le due lunghezze  $l_1$  ed  $l_2$ , definendo così completamente la geometria del componente.



**Fig. 128: Grafico utilizzato per il dimensionamento di un sonotrodo stepped [1]**

Solitamente il raggio di curvatura  $R$  tra i due diametri è pari a 10mm, poiché per sonotrodi caratterizzati da un diametro fino a 60 mm pare essere una soluzione particolarmente efficace. Per il calcolo dell'ampiezza necessaria  $\epsilon_2$ , è possibile utilizzare la seguente relazione, che correla l'intensità ultrasonica  $I$  alle varie grandezze in gioco:

$$I = \frac{1}{2} \rho c (2\pi f A)^2$$

in cui  $\rho$  è la densità del mezzo (alluminio fuso),  $c$  la velocità del suono nel fluido in esame,  $f$  la frequenza ultrasonica operativa. In questo modo si ottiene l'intensità espressa dimensionalmente come  $W/10^7 \text{ cm}^2$ .

È necessario ora fare riferimento ad alcune ipotesi:

- sperimentalmente è noto che affinché si sviluppi cavitazione è necessaria un'intensità di almeno  $80\text{W}/\text{cm}^2$ ; si può quindi utilizzare  $100\text{W}/\text{cm}^2$  come valore conservativo;
- facendo riferimento ad una temperatura di  $850^\circ\text{C}$ , la densità dell'alluminio può essere fissata a  $2.82\text{ g}/\text{cm}^3$ , ma tale valore deve essere modificato in funzione della temperatura a cui viene operato il trattamento;
- c, la velocità del suono nell'alluminio fuso, (anch'essa funzione della temperatura e pertanto variabile), è pari a  $4.58 \cdot 10^3\text{ m / s}$
- $f = 20\text{kHz}$

A partire da queste condizioni, si ricava un'ampiezza necessaria di circa  $3,2\text{ }\mu\text{m}$ . Tale valore è da ottimizzare, considerando la reale temperatura di lavoro.

I materiali di cui tipicamente sono costituiti i sonotrodi sono tipicamente alluminio (escluso per ovvie ragioni), titanio e, per alcune applicazioni tipicamente metallurgiche, il niobio. Esso viene prodotto per lo più in Cina, pertanto sono stati presi contatti con diversi importatori, che hanno fornito preventivi per l'acquisto di una barra di niobio (Fig. 129) in una sua lega particolare, la C-103, tipicamente impiegata in queste applicazioni. Tale materiale è particolarmente consigliato dai produttori di tecnologie ad ultrasuoni per uso metallurgico poiché rispetto agli altri materiali di cui si è parlato precedentemente, soffre molto meno dell'attacco chimico da parte dell'alluminio fuso, e presenta usura inferiore a parità di numero di cicli di lavorazione.



**Fig. 129: Barre di niobio proposte dai fornitori per la produzione di un sonotrodo**

Dotato di caratteristiche eccellenti per quanto riguarda la specifica applicazione, il niobio comporta purtroppo costi elevatissimi, la sua quotazione si aggira infatti sui 1000\$ / kg.

A seguito di vari contatti con aziende del settore, si è deciso di cambiare strategia: è stato infatti fortemente sconsigliato l'abbinamento di un sonotrodo auto-prodotto e di un generatore commerciale, in quanto è bene che entrambe le unità vengano accuratamente progettate per essere accoppiate. Un errato dimensionamento del sonotrodo, così come piccole imperfezioni nella sua realizzazione, potrebbero infatti comportare danni ingenti ed irreversibili al generatore. L'attenzione è quindi stata posta su pacchetti di lavoro già completi, il cui design d'insieme fosse già stato ottimizzato in fase progettuale.

### 7.3.2 *Scelta dell'impianto*

Vari sono i parametri da tenere in considerazione nella scelta della macchina, tra cui i principali sono la potenza e la frequenza di lavoro. Da studi di letteratura si è visto che i migliori risultati si ottengono lavorando alla frequenza di 20kHz, o comunque a valori poco distanti dal precedente. Per quanto riguarda invece la potenza, si tratta di un parametro da scegliere anche in base al consumo "tollerabile". C'è da dire che, a questo proposito, alcuni studi hanno dimostrato che superare un certo valore di kW non porta ad ulteriori miglioramenti nella dispersione delle particelle (ovviamente tale valore dipende dal volume di materiale che si elabora). Poiché comunque i trattamenti da eseguire in laboratorio non avrebbero comportato la fusione di grosse quantità di alluminio (max. 8 kg circa), si è scelto di indirizzare la ricerca su di un impianto che fornisse 1÷2 kW. Considerando anche le garanzie che venivano offerte e la possibilità futura del produttore di abbinare allo stesso generatore un sonotrodo in niobio, è stata scelta la macchina VCX 1500, prodotta dall'azienda americana Sonics. In Fig. 130 vengono riportate le principali caratteristiche operative dell'impianto. Esso soddisfa completamente i requisiti identificati in precedenza, in quanto

garantisce una potenza di 1,5kW, e consente di produrre onde ultrasoniche caratterizzate dalla frequenza di 20kHz. Nel caso della macchina scelta si tratta di un parametro fisso, ma è comunque possibile variare l'intensità di trattamento variando l'ampiezza di vibrazione, che può essere scelta dall'utente. Il complesso sonotrodo-booster-piezoelettrico necessita di un raffreddamento ad aria: per questa ragione esso prevede l'allacciamento ad un circuito ad aria compressa, che consente l'utilizzo dell'attrezzatura alle alte temperature. Il sonotrodo è costituito da titanio, precisamente dalla lega Ti6Al4V, e consente di operare al massimo su 4 litri di fluido (tale valore coincide con la massima capacità del forno fusorio in dotazione al laboratorio). Il booster fornito in dotazione è differente da quello elencato in Fig. 130, infatti il suo rapporto di amplificazione è 2:1; consente cioè di raddoppiare l'ampiezza della vibrazione fornita dal piezoelettrico. Secondo quanto afferma il produttore, l'ampiezza massima di vibrazione dell'impianto, comprensivo di booster 2:1, è pari a 70 micron. Anche da questo punto di vista dunque, viene ampiamente soddisfatto il requisito relativo all'ampiezza minima necessaria per sviluppare cavitazione all'interno del fuso.



VCX 1500

- Same functions as VCX 750
- Up to 20 liters on a batch basis

**SPECIFICATIONS**

POWER SUPPLY	Net power output: 1500 Watts. Frequency: 20 kHz Dimensions (H x W x D): 11" x 15" x 18¼" (279.4 x 380 x 463.5 mm) Weight: 21 lbs. (9.5 kg)
AIR COOLED CONVERTER	Model CV 294. Piezoelectric lead zirconate titanate crystals (PZT) Diameter: 3" (76.2 mm) Length: 6¼" (158.7 mm) Weight: 2 lbs. (900 g) Cable length: 10' (3 m)
BOOSTER	BHNVC31 – Increases amplitude by 150%
STANDARD PROBE	Part No. 630-0609 Tip diameter: 1" (25 mm). Solid Length: 10" (254 mm) Weight: 1.5 lbs. (680 g) Titanium alloy: Ti-6Al-4V. Autoclavable Processing capabilities: 4 liter*
ELECTRICAL REQUIREMENTS	220 volts, 50/60 Hz.

**ORDERING INFORMATION**

	Part No.
1500 Watt ultrasonic processor .....	VCX 1500
Sound abating enclosure with solid door for VCX 1500 .....	630-0474**
(H x W x D) 36" x 16" x 16" (914 x 406 x 406 mm)	
Support stand .....	830-00109
Converter clamp for VCX 1500 .....	830-00120

\* Up to 20 liters when used with a 1" (25 mm) solid 20" (508 mm) long probe Part No. 630-0580, and a customer-supplied mechanical mixer or stirrer.  
 \*\* The sound abating enclosure will accommodate the VCX 1500 converter, booster and 1" (25 mm) probe Part No. 630-0209, 630-0210 and 630-0310. It will not accommodate the 1" (25 mm) solid 20" (508 mm) long probe Part No. 630-0580 because of its length.



SONICS & MATERIALS, INC., 53 CHURCH HILL ROAD, NEWTOWN, CT 06470-1614 USA

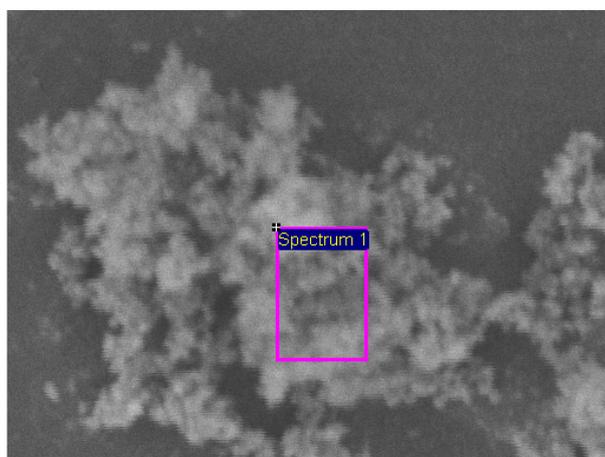
1-800-745-1105

**Fig. 130: Caratteristiche operative dell'impianto per trattamento ultrasonico acquistato per le attività di laboratorio [2]**

## 7.4 Caratterizzazione delle polveri

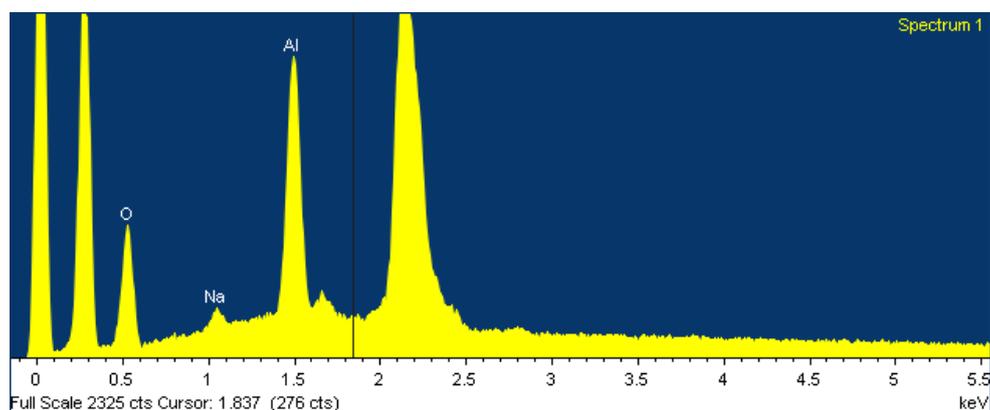
Le polveri destinate ad essere utilizzate come rinforzo sono state analizzate tramite microscopia elettronica a scansione, in modo tale da verificarne le dimensioni e la composizione chimica.

L'analisi EDS ha confermato che il materiale di cui sono costituite le polveri è ossido di alluminio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Si riporta in Fig. 131 un'immagine SEM delle polveri, in cui il rettangolo evidenzia la zona interessata dall'analisi EDS.



**Fig. 131: Immagine SEM delle nano-polveri in cui si evidenzia l'area interessata dall'analisi EDS**

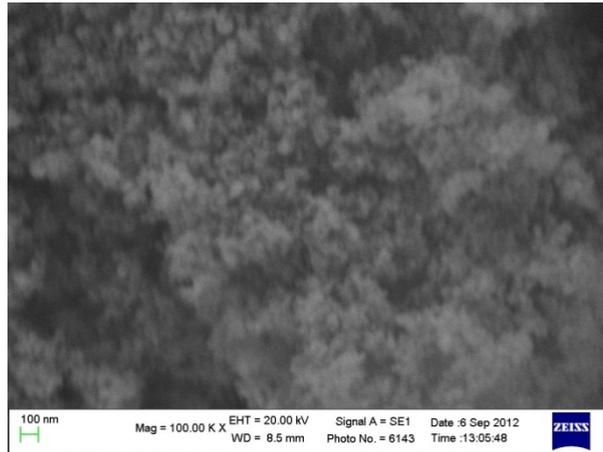
Nello spettro EDS, mostrato in Fig. 132, è possibile visualizzare i picchi relativi all'alluminio ed all'ossigeno.



**Fig. 132: Spettro EDS realizzato sulle nano-polveri**

Utilizzando poi un elevato ingrandimento (100000X), è stato possibile verificare che la dimensione media delle particelle rispecchiasse il valore

nominale di 500Å, ossia 50nm (Fig. 133).



**Fig. 133: Immagine SEM (100000X) per verifica delle dimensioni delle particelle**

## 7.5 *Produzione del materiale*

### 7.5.1 *Forno fusorio*

Per la produzione dei getti è stato impiegato un forno da laboratorio per fusione dell'azienda tedesca Nabertherm, precisamente il modello K4/10 (le cui caratteristiche sono elencate in Tabella 14). Esso è dotato di un crogiolo in grafite e di una struttura esterna che ne consente l'inclinazione e la colata del metallo fuso nello stampo (Fig. 134).



**Fig. 134: Forno fusorio Nabertherm K4/10 [3]**

Il sistema di controllo del forno consente di impostare la temperatura di lavoro, il cui massimo è pari a 1000°C. Inoltre, il sistema di controllo del forno consente anche di definire la rampa di temperatura, impostando il tempo (in minuti) in cui il forno deve raggiungere il valore di temperatura impostato.

$T_{max}$ [°C]	Vol. [lt]	Dimensioni [mm]			Potenza max [W]	Peso [kg]
		Larghezza	Profondità	Altezza		
<b>1000</b>	<b>4</b>	<b>570</b>	<b>755</b>	<b>705</b>	<b>3600</b>	<b>110</b>

Tabella 14: Caratteristiche del forno Nabertherm K4/10 [3]

### 7.5.2 Produzione di un getto in A356

Una prima colata di prova è stata realizzata caricando il crogiolo con circa 3 kg di lega A356. Il forno è stato portato in temperatura (circa 800°C); dopo aver introdotto lo scorificante ed aver eliminato le scorie di fusione presenti sulla superficie del bagno, una piccola quantità di lega fusa è stata versata nel primo crogiolo. Il materiale è stato lasciato solidificare a temperatura ambiente, in modo tale da avere un campione di riscontro per le successive colate. Si riportano in Fig. 135 alcune immagini delle fasi di produzione. Come si vede dalle immagini, di fatto è stata realizzata una colata in sabbia. La forma è per l'appunto costituito da sabbia, e da un *binder*, che esercita la funzione di legante tra i granelli.



Fig. 135: Produzione del primo getto in lega A356

In seguito alla solidificazione, il getto è stato estratto dallo stampo (Fig. 136) e pesato (Tabella 15).



**Fig. 136: Getto in lega A356**

Peso getto A356 [g]
<b>542.5</b>

**Tabella 15: Caratteristiche ponderali del getto A356**

### 7.5.3 *Produzione di un getto in A356 con aggiunta di nano-polveri e trattamento di agitazione meccanica*

Anche il secondo getto prodotto è stato ottenuto a partire dalla matrice A356; in questo caso, però, sono state introdotte le nano-polveri di allumina precedentemente caratterizzate. Oltre alla definizione di una procedura operativa per l'introduzione delle nano-polveri, la seconda colata è stata realizzata per la verifica dell'efficacia del trattamento di agitazione meccanica nella dispersione delle particelle ceramiche all'interno del fuso. Le polveri sono state inserite all'interno di un pacchetto realizzato in fogli di alluminio (*capsulate method*). Esso è stato scaldato in modo tale da poter essere messo a contatto con il metallo fuso ed in seguito è stato posto sul fondo dello stampo. Immediatamente a seguire, il forno è stato inclinato, ed è stato colato l'alluminio sul pacchetto (Fig. 137).



**Fig. 137: Produzione del getto in A356 con nanopolveri di allumina**

Non appena terminata la colata, è stato introdotto lo stirrer, per distribuire le nano-particelle liberate dalla fusione del pacchetto di alluminio. Le polveri sono state introdotte nella quantità di 1,5 grammi.



**Fig. 138: Miscelazione del fuso tramite agitatore meccanico**

Essendo il primo utilizzo dell'agitatore, è stato verificato l'effetto di varie velocità di rotazione. È stata poi selezionata la velocità di 300rpm. L'agitazione è stata effettuata in un primo momento sopra la temperatura di liquidus, quando cioè il materiale era ancora allo stato fuso. Successivamente, a seguito del raffreddamento, la miscelazione è stata proseguita in un range di temperature comprese tra le curve di solidus e liquidus. In pratica, l'agitatore ha operato all'interno di un materiale in cui era già presente una fase solida. Le conseguenze di ciò sono poi state rese evidenti dall'analisi metallografica. Prima che il materiale solidificasse completamente, l'agitatore è stato estratto, e il crogiolo è stato lasciato

raffreddare a temperatura ambiente. Una volta ultimato il raffreddamento, il getto è stato estratto (Fig. 139) e pesato (Tabella 16).



**Fig. 139: Getto in lega A356 con aggiunta di nano-polveri e con trattamento di agitazione meccanica**

Noto il peso del getto è quello delle polveri inserite al suo interno, è stato possibile calcolare a posteriori la frazione ponderale di rinforzo (Tabella 16):

Peso del getto [g]	Peso nano-polveri di allumina contenuta [g]	Frazione ponderale delle polveri
<b>2361.1</b>	<b>1.5</b>	<b>0.063%</b>

**Tabella 16: Caratteristiche ponderali del getto A356<sub>p,s</sub>**

Si può notare che la frazione ponderale risulta essere piuttosto bassa. Questa colata, comunque, come si è detto, è stata realizzata anche per capire quale potesse essere un modo efficiente per inserire le polveri all'interno del fusor. La soluzione adottata, per la quantità di polveri introdotte, si è rivelata soddisfacente.

#### 7.5.4 *Produzione di getti caratterizzati da quantità superiori di nano-polveri*

Per quanto riguarda l'inserimento in lega di una frazione ponderale superiore di nano-polveri, finalizzata ad esempio alla verifica dell'efficacia del trattamento ultrasonico sulla dispersione delle nano-particelle, è stata

riscontrata un'importante problematica, direttamente correlata allo stato di fornitura delle polveri. Nel corso delle varie prove di inglobamento, è stata utilizzata la tecnica impiegata nel caso del getto trattato con stirrer (*capsulate method*). Le polveri sono state introdotte all'interno di piccoli pacchetti di alluminio (questa volta in quantitativo superiore) posti sul fondo dello stampo, per poter essere sommersi dall'alluminio liquido. Il volume occupato dalle polveri di allumina è particolarmente elevato a causa della grande quantità di aria che viene intrappolata tra una particella e l'altra. A causa di ciò, introducendo una grande quantità di polveri, e dunque anche una grande quantità di aria, non si è riusciti ad immergere e ad inserire le particelle in lega in modo soddisfacente (Fig. 140). Una volta che l'alluminio fuso veniva colato sopra i pacchetti, l'aria in essi contenuti si espandeva, generando così una sorta di galleggiante. Il pacchetto, una volta venuto in superficie, presenta una grande superficie esposta all'aria, pertanto la fusione dell'alluminio circostante le polveri, sebbene caratterizzato da uno strato molto sottile, necessita di tempi molto lunghi. Le particelle inoltre hanno lo svantaggio di ritardare ulteriormente il processo di fusione del pacchetto, in quanto assorbono il calore proveniente dal bagno per incrementare la loro temperatura.



**Fig. 140: Inserimento delle polveri nel fuso**

Sono state studiate alcune tecniche alternative, mirate all'inglobamento delle nano-particelle in un mezzo adatto all'eliminazione della grande quantità di aria presente nelle polveri.

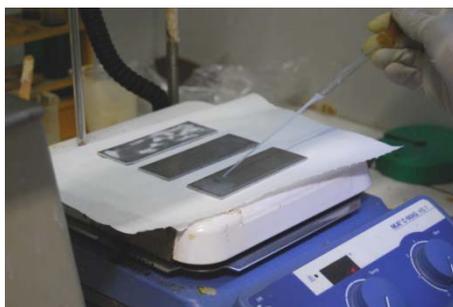
#### 7.5.4.1 *Tecniche di inserimento alternative in fase di sviluppo*

Per poter eseguire il trattamento ultrasonico è necessario trovare una soluzione al problema dell'inserimento delle particelle. A tale scopo, sono già state effettuate alcune prove mirate all'individuazione di un possibile mezzo che consenta l'eliminazione dell'aria e la dispersione delle nanopolveri, per poi introdurle tramite opportuna tecnica all'interno del fuso. In primo luogo si è pensato ad una sostanza liquida che permettesse di diminuire il volume occupato dalla nano-particelle, grazie all'eliminazione dell'aria presente tra le particelle. Alcuni esperimenti sono stati svolti utilizzando come mezzi fluidi l'acetone e il glicerolo. Si è constatato che, anche utilizzando una piccola quantità di liquido, è possibile introdurre al suo interno, mescolando, un enorme volume di nano-particelle. Grazie alla miscelazione, l'aria in esse contenuta viene man mano espulsa, consentendo di inserire in pochi cc di liquido una decina di grammi di polveri. Una prospettiva particolarmente interessante riguarda inoltre la possibilità di trattare preventivamente ad ultrasuoni la miscela liquido-polveri (Fig. 141). In questo modo, oltre a ridurre il volume, l'agglomerazione delle particelle viene ridotta ancor prima che esse vengano inserite nel fuso.



**Fig. 141: Trattamento ad ultrasuoni in vaschetta di lavaggio applicato alla miscela acetone-polveri**

Il trattamento è stato applicato ad entrambe le miscele. Una volta realizzata la dispersione di particelle, è necessario introdurle nel fuso. Nel caso dell'acetone, esso evapora a temperatura ambiente: si è pensato di sfruttare tale caratteristica depositando una piccola quantità di miscela sulla superficie di lamierini in alluminio (Fig. 142).

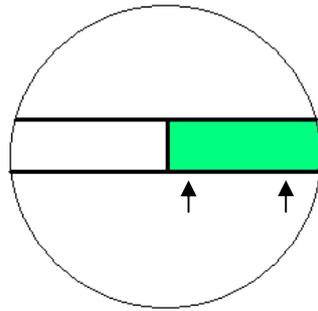


**Fig. 142: Deposizione della miscela nano-polveri acetone sui lamierini**

Una volta evaporato il liquido, i lamierini potrebbero essere laminati, in modo tale da inglobare le particelle all'interno di un blocco solido di alluminio. In questo modo, le particelle prive dello strato di aria superficiale, verrebbero rilasciate pian piano nel fuso una volta che i lamierini compattati venissero uniti alla matrice e poi fusi. Per quanto riguarda invece la miscela polveri-glicerolo, si è pensato di sottoporla ad un ciclo termico finalizzato alla eliminazione del glicerolo, ed all'essiccazione del composto. Una volta rimaste le nano-polveri, densificate, sarebbe possibile inserirle più facilmente nell'alluminio. Una ulteriore possibilità potrebbe essere la macinazione delle polveri di allumina con polveri di alluminio, facendo uso di un opportuno mulino a sfere. In questo modo, si potrebbero ottenere dei granuli di alluminio, all'interno dei quali siano inserite le polveri nano-metriche. Introducendo nel forno le polveri così prodotte, sarebbe possibile ottenere il loro graduale rilascio in lega man mano che procede la fusione del grano in cui si trovano disperse. Si tratta in sostanza di trovare una soluzione volta al pre-trattamento delle particelle, in modo tale da non inserirle all'interno del fuso così come sono.

## 7.6 *Analisi metallografica dei materiali*

I getti prodotti sono stati sezionati e preparati per l'osservazione metallografica. Si è scelto di eseguire un taglio che consentisse l'analisi di un'intera sezione (Fig. 143).



**Fig. 143: Visione in pianta del getto, in cui si evidenzia la sezione metallografica (indicata dalle frecce)**

I campioni lucidati a specchio sono mostrati in Fig. 144. La procedura di preparazione è stata particolarmente complicata, in quanto la dimensione notevole dei campioni ha complicato le operazioni, considerando anche la notevole quantità di porosità presenti sulla sezione, che durante la lucidatura possono rilasciare impurità presenti sulla loro superficie interna, e causare la formazione di righe sulla superficie in corso di lucidatura.



**Fig. 144: Campioni A356 e A356<sub>p,s</sub> lucidati**

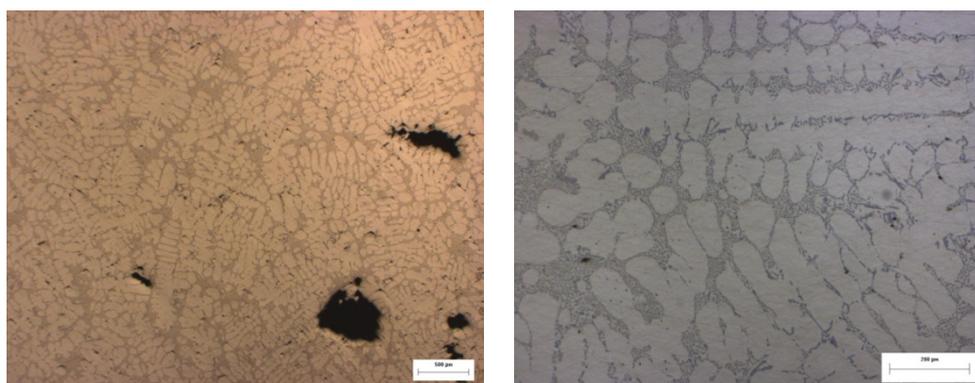
### 7.6.1 Analisi del getto in lega A356

Il campione metallografico (denominato A356, Fig. 145) è stato suddiviso idealmente in 4 settori, per poter valutare la presenza di eventuali disuniformità microstrutturali tra un settore e l'altro.



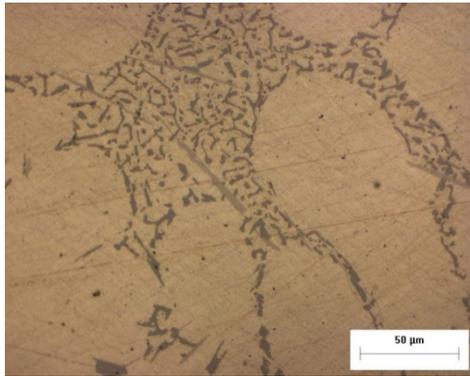
**Fig. 145: Campione A356 suddiviso in sezioni**

La microstruttura del getto è caratterizzata da una tipica struttura dendritica ben sviluppata (Fig. 146), infatti le dendriti presentavano lunghezze anche superiori al millimetro di lunghezza.



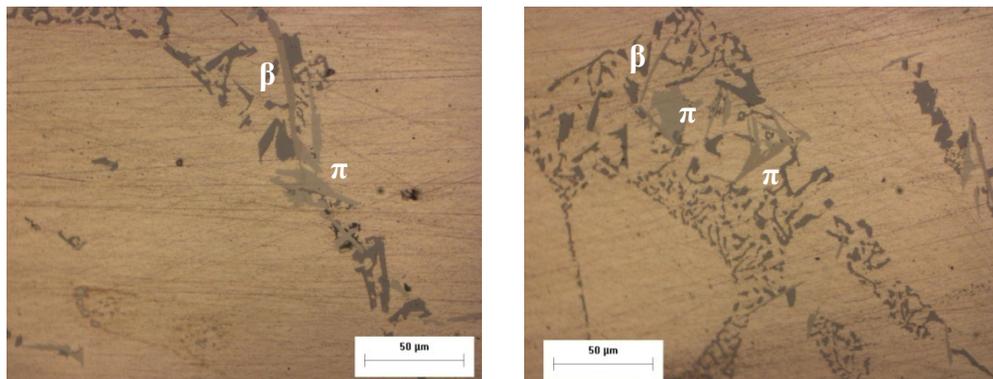
**Fig. 146: Micrografie ottiche del campione A356; sez. 1 ingr. 2,5x0,5 (sin) e sez. 2 ingr. 10x0,5 (dx)**

Non sono state riscontrate particolari differenze tra cuore e pelle del getto. La quantità di porosità è risultata particolarmente elevata, ma ciò è normale, trattandosi di un getto privo di qualsiasi tipo di trattamento mirato all'eliminazione delle stesse. Per quanto riguarda gli altri costituenti strutturali, questa volta non sono stati individuati cristalli di silicio primario, a testimonianza del fatto che la composizione della lega ed in particolare il tenore di silicio sono rimasti inalterati a seguito della fusione. Come è possibile osservare in Fig. 147, l'eutettico si presenta in morfologia aghiforme non molto accentuata:



**Fig. 147: Morfologia dell'eutettico riscontrata nel getto in lega A356, sez. 2, ingr. 50x0,5**

Gli intermetallici rilevati sono in primo luogo le fasi aghiformi  $\beta$ , presenti in grandi quantità. Esse sono state osservate spesso in associazione a fasi  $\pi$ , su cui si sviluppavano (Fig. 148).



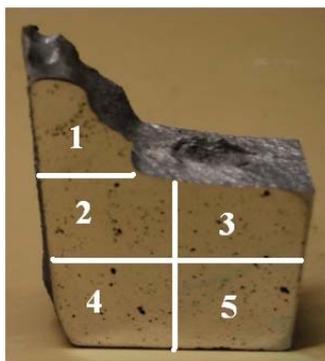
**Fig. 148: Eutettico contenente fasi intermetalliche  $\beta$  e  $\pi$ , spesso associate; sez. 3, 50x0,5 (sin) e sez. 2, 50x0,5 (dx)**

Non è stata individuata alcuna fase  $\alpha$ ; tale fatto è certamente da correlare alle condizioni di solidificazione, molto probabilmente non idonee alla loro formazione.

### 7.6.2 *Analisi del getto in lega A356 con nano-polveri e trattato con stirrer meccanico*

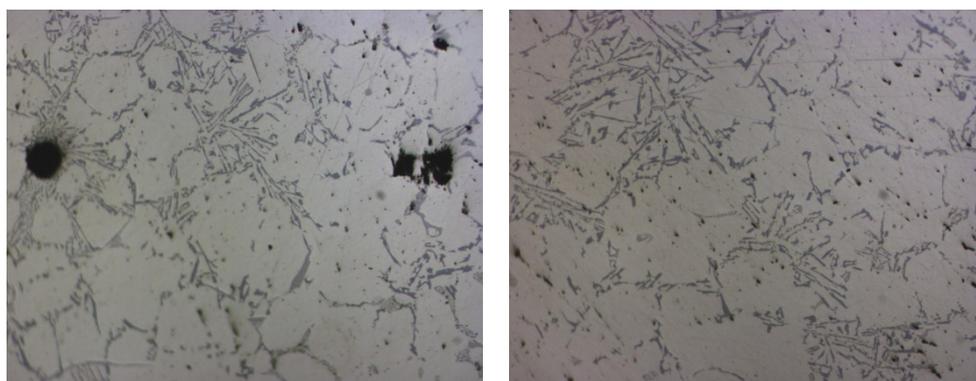
Il campione metallografico relativo alla lega A356 con l'aggiunta di polveri e trattato con stirrer meccanico (denominato A356<sub>p,s</sub>), è stato suddiviso

idealmente in 5 sezioni (Fig. 149).



**Fig. 149: Suddivisione in settori del campione A356<sub>p,s</sub>**

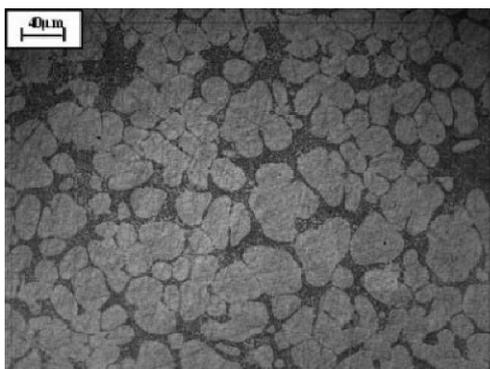
Non sono state riscontrate disomogeneità microstrutturali tra i vari settori. Come anticipato, sono state individuate grandi differenze nella morfologia della struttura dendritica rispetto alla colata analizzata precedentemente, a testimonianza dell'efficacia dell'azione di stirring. In particolar modo, è evidente dalle micrografie (Fig. 150) come, avendo trattato con agitazione meccanica il materiale in condizioni semisolide, è stato di fatto impedito lo sviluppo completo delle dendriti: esse si sono presentate infatti in una morfologia globulare, probabilmente a causa del fatto che l'agitazione meccanica ha indotto la rottura delle dendriti appena formatesi.



**Fig. 150: Micrografie ottiche del campione A356<sub>p,s</sub> : sez. 1 (sin), sez. 2 (dx), entrambe con ingr. 10x0,5**

Interessante notare che la morfologia ottenuta con l'agitatore meccanico è molto simile a quella riportata in letteratura da Arrighini (Fig. 151), che ha invece trattato una lega di alluminio (di composizione non specificata) con ultrasuoni. L'immagine si riferisce ad un trattamento ultrasonico non continuativo di 3 minuti. E' da notare tuttavia che la microstruttura ottenuta

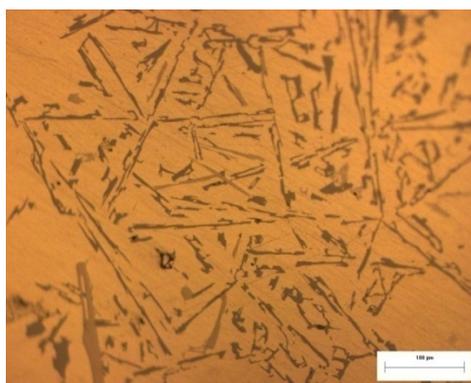
in questo caso risulta molto più fine, come si può osservare dalle scale riportate nelle immagini.



**Fig. 151: Microstruttura ottenuta con trattamento ultrasonico applicato ad una lega di alluminio, Arrighini [4]**

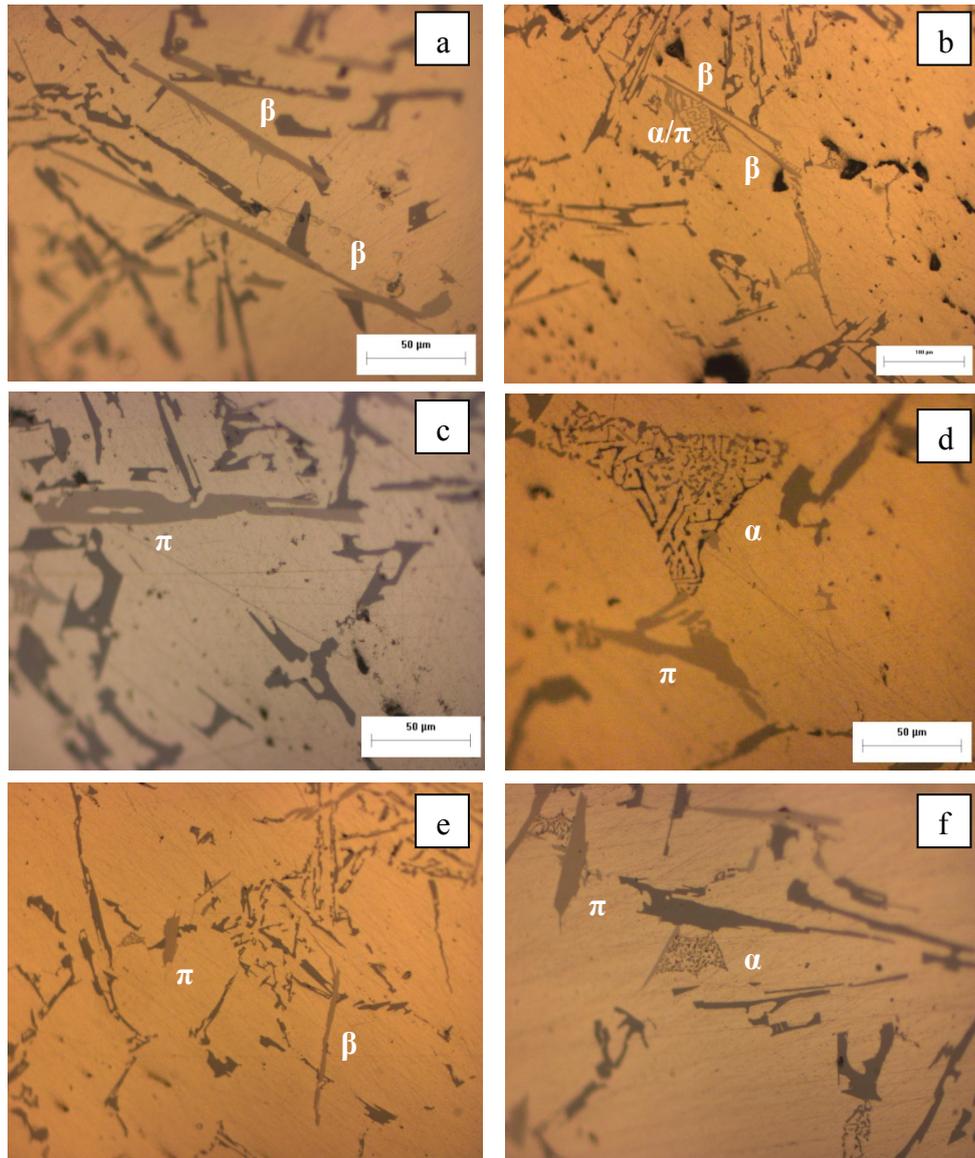
Tale differenza può essere ricondotta ad eventuali differenti condizioni di solidificazione e al trattamento ultrasonico stesso che, come si è discusso nei capitoli precedenti, consente anche di ottenere un affinamento microstrutturale.

Come evidenziato dalla micrografia in Fig. 150 (a sin.), anche in questo getto sono state individuate innumerevoli porosità. Per quanto riguarda l'eutettico, contrariamente a quanto rilevato nel getto contenente solo A356, esso è caratterizzato da una morfologia aghiforme piuttosto accentuata (Fig. 152)



**Fig. 152: Micrografia ottica del getto A356<sub>p,s</sub>, sez. 4, ingr. 20x0,5**

Per quanto riguarda le fasi intermetalliche (Fig. 153), sono state individuate in grande quantità le fasi  $\beta$ , (in quantità superiore rispetto al getto A356), alle volte in associazione alle fasi  $\pi$ . Sono state individuate anche alcune fasi  $\alpha$  (vd. Fig. 153 d, f).

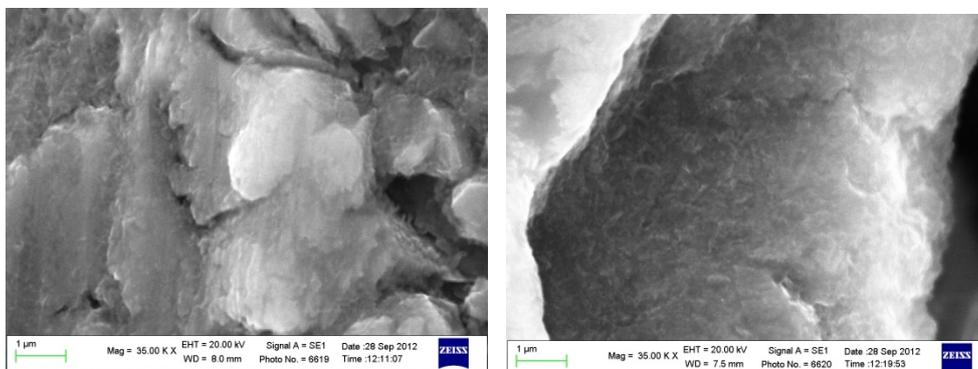


**Fig. 153: Micrografie ottiche del campione A356<sub>s,p</sub>; sez. 1, ingr. 50x0,5 (a); sez. 2, ingr. 20x0,5 (b); sez. 2, ingr. 50x0,5 (c); sez. 2, ingr. 50x0,5 (d); sez. 4, ingr. 20x0,5 (e); sez. 5, ingr. 50x0,5 (f)**

## 7.7 Analisi SEM/EDS

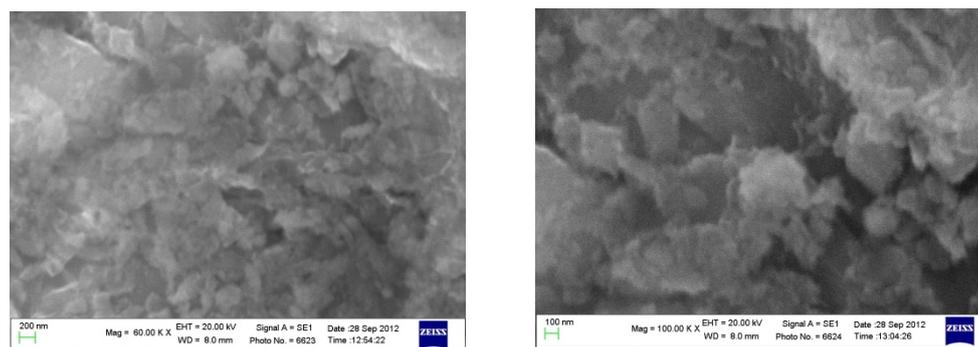
Attraverso l'uso del microscopio elettronico a scansione è stato possibile ricercare all'interno del campione A356<sub>p,s</sub> le nano-polveri di allumina. Come anticipato si tratta di una ricerca complicata, poiché le dimensioni delle polveri sono estremamente piccole, inoltre la superficie del provino risulta particolarmente grande.

Sono stati individuati strati d'ossido formatisi naturalmente. Se ne riportano alcuni esempi in Fig. 154:



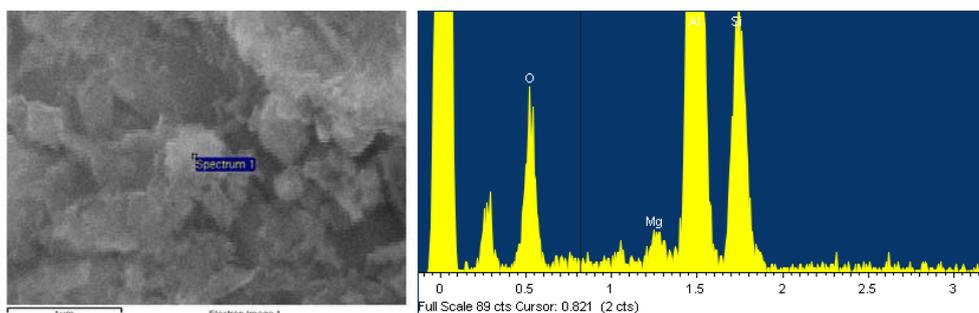
**Fig. 154: Alcune immagini SEM di strati d'ossido formati naturalmente**

Per quanto riguarda le particelle di allumina introdotte, sono state individuate alcune particelle d'ossido di dimensione nanometrica (Fig. 155).



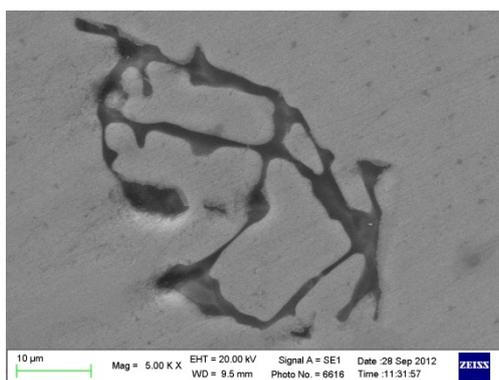
**Fig. 155: Formazioni granulari di allumina individuate nel campione A356<sub>p,s</sub>**

Esse sono certamente costituite da ossido come indicato dall'analisi EDS (Fig. 156), e risultano caratterizzate da una dimensione di qualche centinaia di nanometri. Per questa ragione è ragionevole ipotizzare che si tratti delle particelle introdotte *ex situ*.



**Fig. 156: Analisi EDS svolta sulle particelle d'ossido**

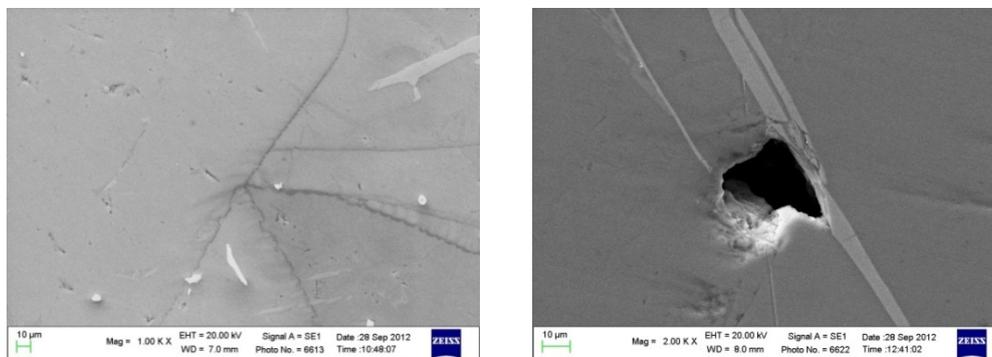
Le particelle, evidentemente, non sono state disperse uniformemente all'interno della matrice, a causa della scarsa efficacia che caratterizza lo *stirring* meccanico. Oltre all'allumina, sono stati individuati altri interessanti elementi, quali fasi intermetalliche  $Mg_2Si$  (Fig. 157), caratterizzate da una colorazione scura e dalla morfologia irregolare.



**Fig. 157: Intermetallico  $Mg_2Si$**

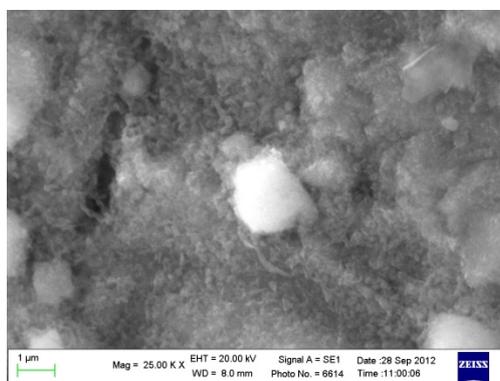
Si tratta dello stesso intermetallico indotto dal trattamento termico di solubilizzazione, evidentemente però in dimensioni notevolmente maggiori. Essendo caratterizzato da una larghezza di circa 30 micron, è evidente come non possa contribuire al rinforzo del materiale, cosa che avverrebbe se venisse eseguito un trattamento termico in grado di riportare in soluzione il composto e in modo da ottenere la fine dispersione di nano-intermetallici dalla stessa stechiometria. Sono stati osservati alcuni casi di bi-film (Fig. 158 sin.), generati dallo strato superficiale di ossido, formatosi naturalmente. A seguito di moti turbolenti all'interno della massa fluida, lo strato superficiale di ossido può spostarsi verso il cuore del getto, dove può essere riconosciuto per la morfologia a rete e dalla colorazione grigio scura. Infine, dal punto di vista difettologico, sono state osservate porosità ed

intermetallici, spesso in concomitanza gli uni con gli altri (Fig. 158), probabilmente a causa del fatto che la presenza di un intermetallico aghiforme come può essere la fase  $\beta$  renda difficoltosa l'alimentazione interdendritica.



**Fig. 158: Bi-film individuato all'interno della matrice (sin) e porosità associata ad un intermetallico  $\beta$  (dx)**

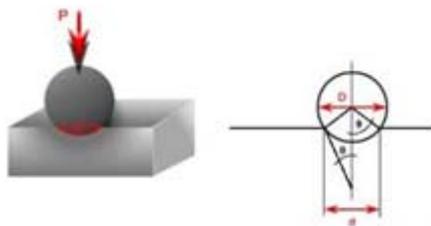
Il fatto di aver colato in sabbia ha inoltre comportato l'individuazione di alcuni granelli del materiale di cui è costituito lo stampo, dispersi all'interno del materiale (Fig. 159). Essi sono stati asportati dall'alluminio fuso appena colato nello stampo e sono rimasti intrappolati nel getto.



**Fig. 159: Granellino di sabbia asportato dallo stampo**

## 7.8 Prove di durezza Brinell

In merito alle caratteristiche meccaniche dei materiali prodotti, sono state svolte prove di durezza Brinell. Questo metodo di prova consiste nel premere una sfera di acciaio temprato o carburo di tungsteno, di diametro prestabilito, sulla superficie di cui si vuole misurare la durezza (Fig. 161). Per eseguire questa prova è necessario che il campione sia non troppo sottile (lo spessore deve essere, infatti, almeno otto volte la profondità dell'impronta), e sia caratterizzato da un buon livello di finitura superficiale. La durezza Brinell viene definita come il rapporto tra il valore del carico  $P$  (espresso in Newton) e la superficie  $A$  (in  $\text{mm}^2$ ) della calotta sferica generata dall'impronta (Fig. 160).



**Fig. 160: Grandezze di riferimento per la misura della durezza Brinell**

Se con  $D$  si indica il diametro della sfera del penetratore e con  $d$  il diametro dell'impronta, la durezza può essere calcolata tramite la seguente relazione:

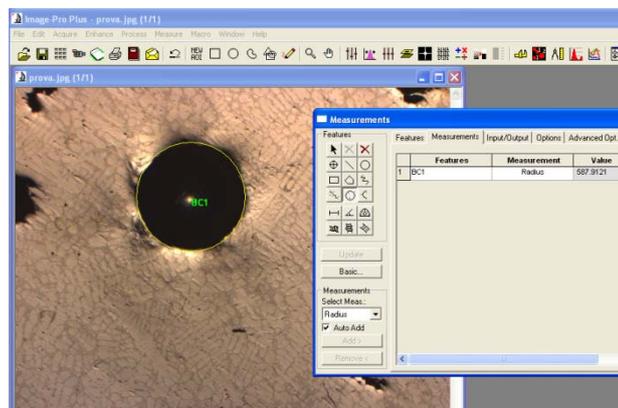
$$HB = 0,102 \frac{2P}{\pi D (D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

Le prove sono state eseguite sui campioni lucidati, utilizzando una sfera di acciaio di 2,5mm di diametro ed un carico di 62,5kg.



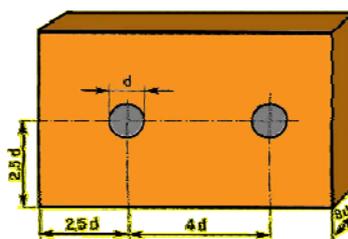
**Fig. 161: Esecuzione dell'impronta**

Le impronte sono state fotografate tramite microscopio ottico con ingrandimento 2,5x0,5 e le immagini così ottenute sono state elaborate con il software grafico Image Pro Plus, al fine di quantificare l'impronta realizzata dal penetratore. Poiché il contorno dell'impronta è solitamente irregolare, si potrebbero commettere errori di valutazione scegliendo di misurare un diametro piuttosto che un altro, pertanto si è utilizzato uno strumento apposito, che consente di scegliere 10 punti sul contorno dell'impronta sui quali poi il software calcola la circonferenza di migliore approssimazione (Fig. 162).



**Fig. 162: Software di elaborazione dell'immagine per il calcolo del diametro dell'impronta**

Il software, una volta identificata la circonferenza, calcola automaticamente il raggio della stessa. Per quanto riguarda il campione A356, sono state eseguite 4 misure per settore, per un totale di 16 misure; il campione A356<sub>p,s</sub>, essendo di dimensioni maggiori, ha consentito lo svolgimento di 6 misure per settore (sett. 2-5), e di 5 misure nel settore 1, per un totale di 29 misure. Per svolgere correttamente le misure, e per evitare di alterarne la validità, è importante realizzare le impronte distanti le une dalle altre, evitando inoltre di scegliere zone troppo vicine al bordo del campione. Idealmente, sarebbe bene rispettare le distanze minime mostrate in Fig. 163.



**Fig. 163: Distanze minime da rispettare per eseguire le prove di durezza Brinell [5]**

Si riportano ora i risultati ottenuti (Tabella 17-20): la media è stata calcolata considerando tutti i dati relativi al campione, e successivamente considerando un singolo settore per volta, per evidenziare possibili disuniformità.

- Campione A356

HB10 media	Dev. standard
48	8,93

**Tabella 17: Prove di durezza - A356, valori medi riferiti a tutto il campione**

	HB10 media per settore	Dev. standard	n° pori presunti
Sett. 1	49.5	4.4	0
Sett. 2	44.4	13.9	2
Sett. 3	54.1	1.9	0
Sett. 4	44.7	9.8	1

**Tabella 18: Prove di durezza - A356, valori calcolati per ciascun settore**

- Campione A356<sub>p,s</sub>

HB10 media	Dev. standard
61	7,55

**Tabella 19: Prove di durezza - A356<sub>p,s</sub>, valori medi riferiti a tutto il campione**

	HB10 media per settore	dev st	n° pori presunti
Sett. 1	63.9	5.3	0
Sett. 2	58.7	11.7	1
Sett. 3	60.3	9	1
Sett. 4	65.1	3.8	0
Sett. 5	58.6	4.6	0

**Tabella 20: Prove di durezza - A356<sub>p,s</sub>, valori calcolati per ciascun settore**

Come si può notare dai dati, la durezza media dei campioni risulta essere più elevata nel caso del getto contenente nano-polveri. Tale incremento, tuttavia, non può essere correlato con certezza alla presenza della fase di rinforzo. Innanzitutto, la quantità di particelle è molto bassa (solo lo 0.063%), ragione per cui è difficile ipotizzare che così poche particelle abbiano incrementato di una decina di punti il valore medio di durezza. In secondo luogo, non è da sottovalutare la variazione microstrutturale indotta dal trattamento di agitazione. È questo, infatti, il fattore principale che ha causato l'incremento di durezza. Osservando inoltre i dati relativi ai singoli settori, si può notare che alcuni di essi sono caratterizzati da un valore particolarmente elevato di deviazione standard. Tale fenomeno può essere spiegato se si considera l'elevata quantità di porosità presente nei getti. Alcune di esse, infatti, potrebbero essersi trovate immediatamente sotto la porzione di superficie su cui si è realizzata la misura di durezza, portando alla formazione di un'impronta di dimensioni superiori alla media.

## 7.9 Conclusioni - Capitolo 7

Dal punto di vista delle tecniche di produzione *ex situ* si è focalizzata l'attenzione sulla problematica dell'introduzione delle particelle ceramiche all'interno del metallo fuso. In primo luogo, è stata affrontata la tematica della dispersione del rinforzo tramite trattamento ultrasonico. A questo scopo, sulla base di una ricerca bibliografica, sono stati individuati i requisiti necessari relativi all'impianto di generazione degli ultrasuoni. È stata presa in considerazione l'idea di progettare e realizzare un sonotrodo da accoppiare ad un generatore commerciale; è stato svolto un primo studio dimensionale della sonda, ma si è poi deciso di acquistare un'attrezzatura completa, il cui design fosse già stato ottimizzato, onde evitare danni al generatore, che potevano essere causati da un erroneo accoppiamento tra i componenti. L'impianto acquisito è caratterizzato da 1.5 kW di potenza, una frequenza di lavoro di 20kHz e dotato di sonotrodo in Ti6Al4V.

In secondo luogo, sono state sperimentate a diversi livelli alcune tecniche di *particle feeding*. Le polveri destinate ad essere inserite in lega sono state caratterizzate tramite EDS per definirne composizione (allumina), morfologia e dimensioni. È stata realizzata una prima colata di prova, senza alcun trattamento, in cui si è ottenuto un getto in A356 come riferimento. In seguito, per verificare la possibilità di trattare il fuso con miscelazione meccanica finalizzata alla dispersione del rinforzo, è stata eseguita una colata utilizzando la A356 come matrice, nel cui getto è stata inserita una piccola percentuale di nano-polveri (0,063wt%) e su cui è stato eseguito il trattamento di *stirring* meccanico, prima in fase liquida e successivamente in fase semi-solida. L'introduzione di una quantità superiore di particelle si è rivelata particolarmente problematica, a causa della scarsa efficacia della tecnica di inserimento utilizzata (*capsulate method*). I pacchetti di particelle contengono infatti un'eccessiva quantità d'aria, che ne impedisce l'inserimento nel bagno. Sono state sviluppate in fase preliminare altre tecniche mirate al pre-inglobamento delle particelle all'interno di un mezzo

che consenta l'eliminazione dell'aria: tra queste, la realizzazione di miscele di polveri e glicerolo o acetone, che potrebbero essere introdotte in lega previo riscaldamento per eliminazione del mezzo, e la laminazione di fogli di alluminio su cui sia stata distribuita una soluzione di nano-particelle.

L'analisi SEM/EDS svolta sul getto contenente le nano-polveri ha permesso l'identificazione di un piccolo quantitativo di polvere di allumina. Le particelle risultano addensate in *cluster*, dimostrando come il solo *stirring* meccanico non sia sufficiente ad ottenere un'efficace dispersione della fase di rinforzo.

Sui getti prodotti sono state realizzate prove di durezza Brinell, che hanno evidenziato un notevole incremento nelle proprietà meccaniche del materiale contenente polveri e trattato con agitazione meccanica. Le analisi metallografiche svolte su tale getto hanno evidenziato la presenza di una struttura dendritica globulare, priva delle caratteristiche formazioni arborescenti solitamente presenti in un grezzo di colata. La microstruttura, indotta dal trattamento di agitazione meccanica, è senza dubbio la ragione dell'incremento prestazionale del getto, poiché le nano-particelle introdotte sono presenti in percentuale insufficiente per poter influenzare in modo così netto le caratteristiche del materiale. L'indagine metallografica svolta sui campioni ha evidenziato inoltre la presenza di una grande quantità di porosità e di diversi tipi di intermetallici.

## *Bibliografia - Capitolo 7*

- [1] [www.powerultrasonics.com](http://www.powerultrasonics.com)
- [2] [www.sonicsandmaterials.com](http://www.sonicsandmaterials.com)
- [3] [www.nabertherm.com](http://www.nabertherm.com)
- [4] A. Arrighini, “Applicazione degli ultrasuoni al trattamento delle leghe allo stato liquido”, *La metallurgia italiana*, settembre 2009, Memorie
- [5] [bomet.fci.unibo.it](http://bomet.fci.unibo.it), “Prove di durezza”, *Laboratorio di Metallurgia*, Anno Accademico 2007/2008



## Conclusioni

---

La presente attività di tesi ha avuto come obiettivo l'approfondimento bibliografico e sperimentale di alcune tecniche di produzione di materiali compositi a matrice di alluminio con rinforzo particellare ceramico di dimensioni nanometriche.

In particolare, si è affrontata l'implementazione di base della tecnica *in situ* di *gas bubbling*, nonché uno studio di fattibilità relativo al trattamento ultrasonico per la produzione di compositi *ex situ*, in cui si è approfondita la tematica della dispersione delle nano-particelle nel fuso.

Per quanto riguarda la tematica del *gas bubbling*, sono state svolte prove di trattamento sia su matrici di alluminio puro che in lega A356, finalizzate alla produzione di particelle di allumina a seguito dell'ossidazione della matrice grazie all'insufflaggio di una fase gassosa ossidante (aria secca industriale). I principali parametri di processo presi in considerazione sono stati: temperatura, portata d'aria e tempo di trattamento. Il materiale prodotto è stato oggetto di analisi metallografica, con tecniche di microscopia ottica ed elettronica (SEM/EDS), nonché prove di microdurezza. Sono stati ottenuti i seguenti risultati:

- È stata prodotta una piccola quantità di allumina su alcuni dei campioni, caratterizzata da morfologia sferica o leggermente più irregolare, le cui dimensioni massime hanno raggiunto i 500 nm.
- Le particelle sono risultate agglomerate in *cluster*, il che rende evidente la necessità di utilizzare un agitatore meccanico, finalizzato alla loro dispersione durante il trattamento.
- La bassa quantità di allumina prodotta, insufficiente per influenzare la microdurezza del composito, non ha consentito di correlare in

modo chiaro la sua formazione alle variabili di processo.

- Dalle prove eseguite è tuttavia emersa l'importanza della temperatura: le particelle di allumina non sono state infatti individuate in campioni trattati a temperature inferiori a 800°C. Ulteriori indagini sperimentali a tale riguardo sono necessarie per determinare in modo più chiaro gli effetti di tale parametro di processo. L'ottimizzazione della temperatura consentirebbe inoltre ovviamente di ottenere il miglior compromesso tra termodinamica e cinetica di reazione.

Per quanto riguarda invece le tecniche *ex situ*, è stato eseguito uno studio finalizzato all'individuazione dei requisiti relativi all'impianto di trattamento ultrasonico per un'ottimizzazione della distribuzione dei dispersoidi all'interno della matrice. Sebbene sia stata presa in considerazione l'idea di progettare un sonotrodo ed accoppiarlo con un generatore commerciale, si è poi scelto di acquistare un'attrezzatura completa per evitare possibili danni ai componenti. L'unità di trattamento acquistata è caratterizzata da sonotrodo in Ti6Al4V, 1.5kW di potenza e frequenza di lavoro fissa di 20kHz. Dopo aver caratterizzato tramite SEM/EDS le polveri utilizzate come rinforzo (allumina di 500Å), sono state eseguite alcune colate, utilizzando come matrice la lega A356. Sono stati ottenuti i seguenti risultati:

- È stato prodotto un getto di confronto, privo di alcun trattamento di agitazione, caratterizzato dalla microstruttura tipica di un grezzo di colata;
- Un secondo getto è stato prodotto inserendo all'interno della matrice una piccola frazione ponderale di nano-particelle (circa 0.063wt%). Per distribuirle all'interno del fuso è stato utilizzato uno stirrer meccanico, prima in campo liquido, poi in campo semi-solido. Le analisi metallografiche e le prove di durezza Brinell hanno reso evidente come la microstruttura dendritica globulare indotta dal trattamento di agitazione meccanica abbia portato ad un notevole aumento delle proprietà meccaniche del materiale, rispetto al campione di confronto. Il contributo delle polveri risulta essere secondario, in quanto presenti in quantità troppo limitata.

- Sono state prese in considerazione diverse possibili metodologie di *particle feeding*, ed è emerso come, a causa della grande quantità di aria contenuta all'interno delle nano-polveri nel loro stato di fornitura, una tecnica tradizionale quale il *capsulate method* risulti particolarmente problematica ed inefficace.
- Sono state approfondite alcune tecniche alternative, finalizzate all'eliminazione dell'aria presente nelle polveri, quali inglobamento in glicerolo o acetone, e distribuzione su lamiere destinate a laminazione. Tali metodologie richiedono ulteriori sviluppi sperimentali per poterne verificare l'efficacia.
- Infine, le analisi SEM/EDS realizzate sul campione contenente polveri, hanno evidenziato come le particelle di allumina risultino addensate in *cluster*, dimostrando come il solo *stirring* meccanico non sia sufficiente per ottenere un'efficace dispersione.



## *Ringraziamenti*

---

*Desidero ringraziare innanzitutto la Prof.ssa Ceschini, per avermi dato ancora un volta la possibilità di approfondire sperimentalmente la materia che più mi appassiona.*

*Un grazie sincero a Fabio e Alessandro, per la grande disponibilità dimostrata e per avermi supportata nel corso di questi mesi.*

*Grazie all'Ing. Negroni, per aver collaborato con me a questa attività di ricerca, e per aver condiviso insieme tante belle giornate in laboratorio.*

*Grazie anche a tutti i tecnici (in particolare Iuri e Antonio) che mi hanno aiutata un sacco di volte, e anche a tutto il personale del dipartimento per aver reso questa mia esperienza così felice e solare.*